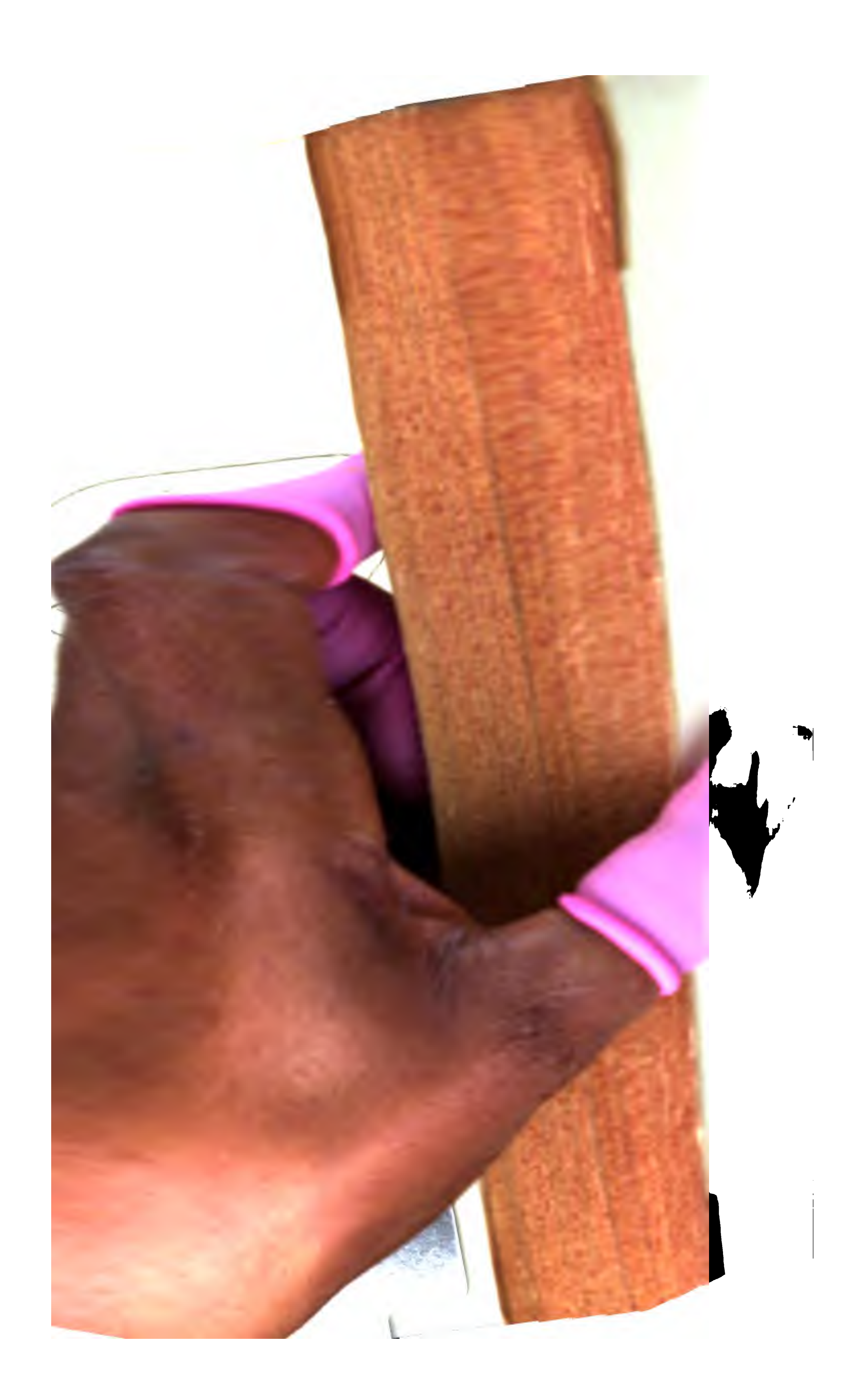
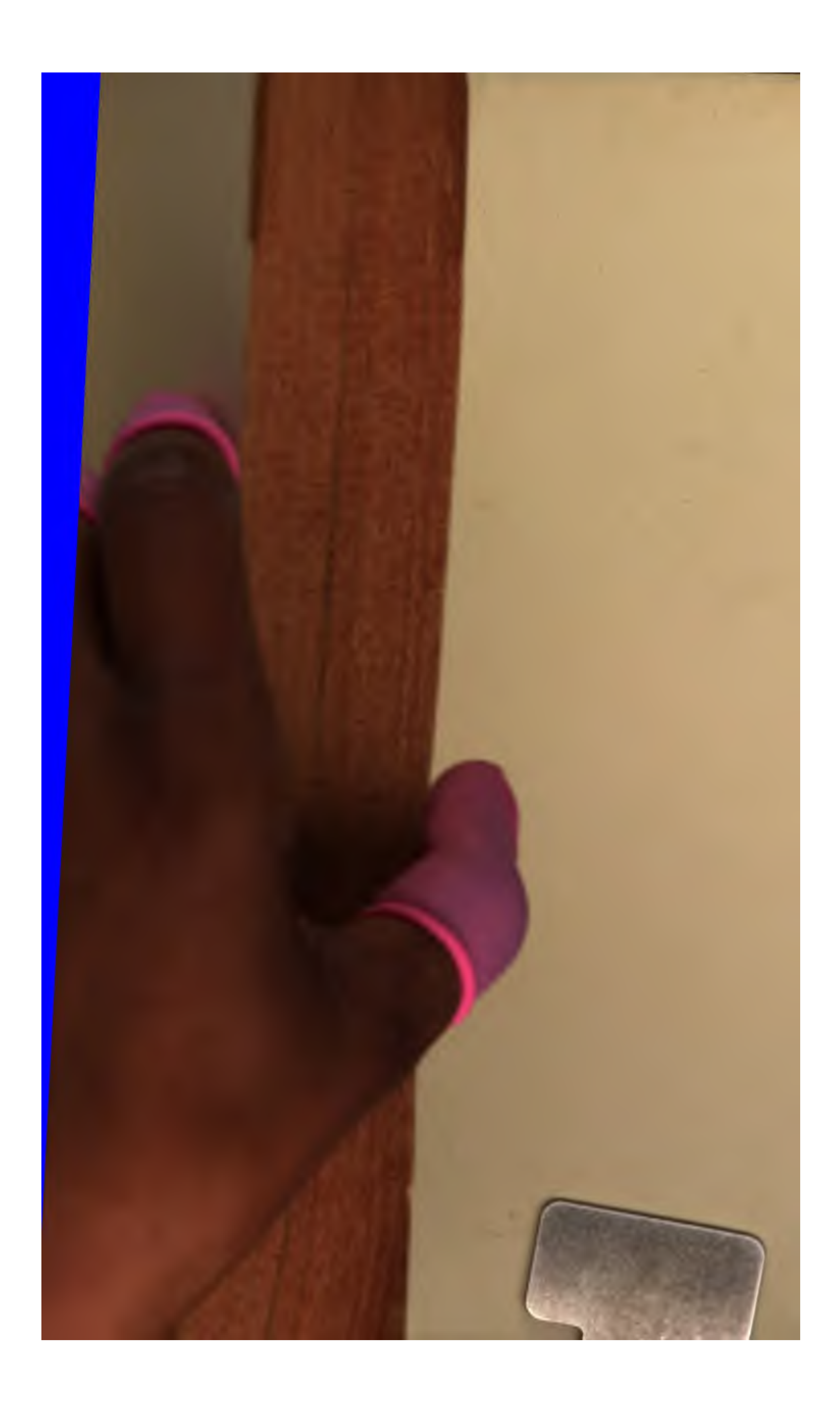
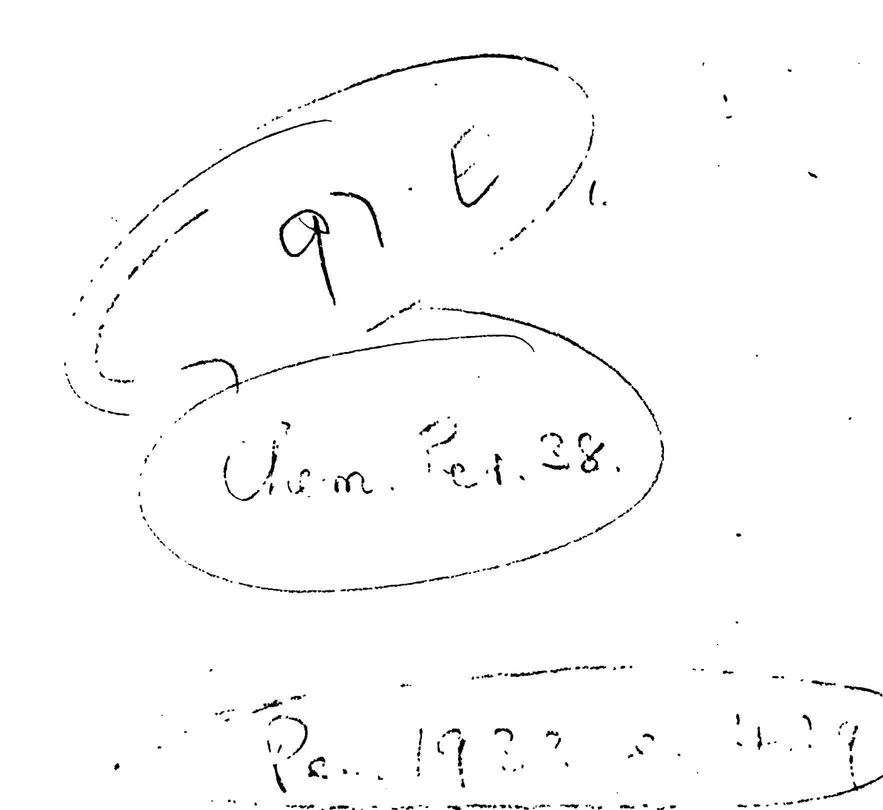
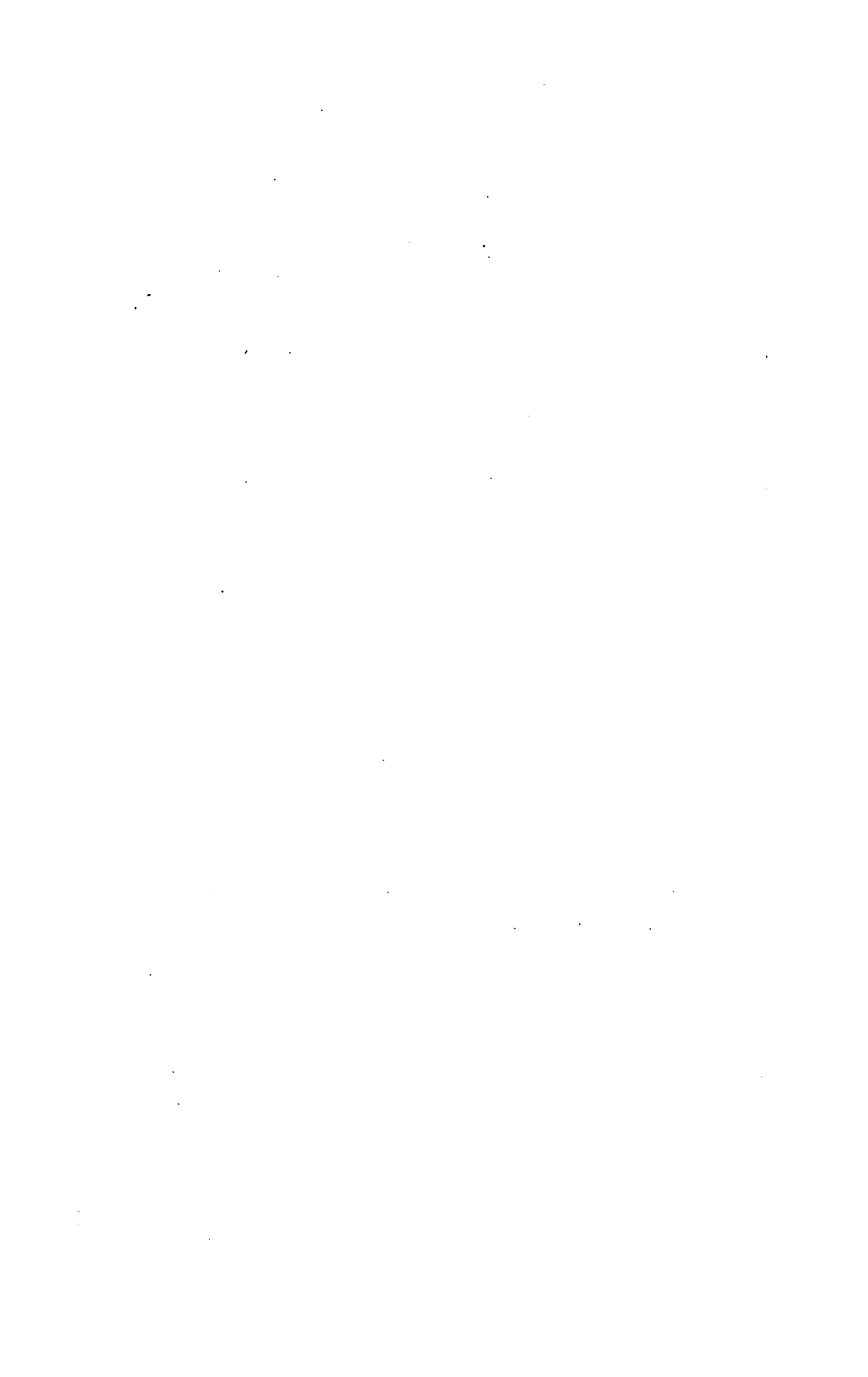












JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SIEBENUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 19.



MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des neunzehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(20. Januar 1879.)

Zweites, drittes und viertes Heft.

(17. März 1879.)

Fünftes, sechstes und siebentes Heft.

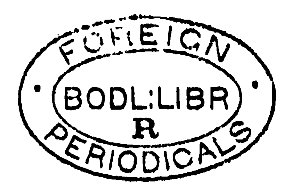
(8. Mai 1879.)

Achtes Heft.

(27. Mai 1879.)

Neuntes und zehntes Heft.

(16. Juni 1879.)



Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXIX. Ueber die Bildungswärme der Schwefelmetalle.

In der Abhandlung XI: „Ueber die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden“ (Pogg. Ann. **148,** 368) habe ich meine Untersuchungen über die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs, so wie auch über die Lösungswärme desselben mitgetheilt. Schon vorher (Pogg. Ann. **140,** 513) hatte ich die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs, d. h. die Wärmetönung bei der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf die in Wasser löslichen Basen, wie Natronhydrat, Barythydrat und Ammoniak gemessen, und in meinen Abhandlungen XVI bis XXV in diesem Journal habe ich meine Untersuchungen über die Affinität der Metalle zum Sauerstoff und zur Chlorgruppe mitgetheilt. Ferner enthält meine Abhandlung X (Pogg. Ann. **143,** 354) meine Untersuchungen über die Neutralisationswärme der Basen.

Aus diesen Daten lässt sich schon die Bildungswärme der in Wasser löslichen Schwefelmetalle berechnen, und zur Berechnung der Bildungswärme der in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle war demnach nur noch eine Versuchsreihe nöthig, nämlich die Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung der verschiedenen Metallsalze durch Schwefelnatrium in wässriger Lösung. Die vorliegende Arbeit enthält meine Versuche über die Wärmetönung dieser Reactionen.

Aus meinen oben citirten Untersuchungen geht hervor, dass die Wärmetönung bei der Neutralisation einer in Wasser

gelösten Base mittelst Schwefelwasserstoffs proportional der Säuremenge ist, bis diese 1 Molekül für jedes Aequivalent der Basis beträgt; denn die Versuche gaben die folgenden Resultate:

$$(Na\,OH\,Aq,\ {}^1/_2\,S\,H^2\,Aq) = 3901^c$$
$$(Na\,OH\,Aq,\ S\,H^2\,Aq) = 7738$$
$$(Ba\,O^2\,H^2\,Aq,\ S\,H^2\,Aq) = 7970$$
$$(Ba\,O^2\,H^2\,Aq,\ 2\,S\,H^2\,Aq) = 15748$$
$$(NH^3\,Aq,\ {}^1/_2\,S\,H^2\,Aq) = 3172$$
$$(NH^3\,Aq,\ S\,H^2\,Aq) = 6196.$$

Die Reaction findet hier zwischen in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff und Lösungen der Basen statt. Es stimmt dieses mit der Erfahrung überein; denn die normalen Schwefelmetalle, wie $Na_2\,S$ und $Ba\,S$, spalten sich in verdünnten Lösungen unter Bildung von Hydraten und Sulfhydraten, nämlich:

$$2\,Na_2\,S + Aq = Na\,OH\,Aq + Na\,SH\,Aq,$$

und ebenso für die alkalischen Erden. In wässriger Lösung tritt demnach der Schwefelwasserstoff als einbasische Säure auf. Die Neutralisationswärme derselben ist geringer als diejenige der Chlorwasserstoffsäure, aber der Unterschied ist constant für die löslichen Basen und Magnesia, nämlich:

Reaction.	$R = Ba\,O^2H^2$	$R = Na^2O^2H^2$	$R = 2\,NH^3$	$R = Mg\,O^2H^2$
$(R\,Aq,\ 2\,HCl\,Aq)$	27780^c	27490^c	24540^c	27690^c
$(R\,Aq,\ 2\,SH^2\,Aq)$	15748	15476	12392	15680
Differenz	12032	12014	12148	12010

Die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure ist demnach um 12050^c grösser als diejenige der Schwefelwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

Die Bildungswärme der in Wasser löslichen Schwefelmetalle kann nun aus obigen Daten berechnet werden. Zur Berechnung der Wärmetönung der Reaction $(\overset{\shortparallel}{R},\ O^2,\ H^2,\ Aq)$ dient die folgende Formel:

$$(\overset{\shortparallel}{R},\ S^2,\ H^2,\ Aq) = (\overset{\shortparallel}{R},\ O,\ Aq) + 2\,(S,\ H^2,\ Aq) + (\overset{\shortparallel}{R}O\,Aq,\ 2\,SH^2\,Aq) - (H^2,\ O)$$

Die Wärmetönung der Reactionen der rechten Seite der Gleichung sind alle nach meinen Untersuchungen bekannt, nämlich:

$(S, H^2, Aq) = 9260^c$
$(H^2, O) = 68360$
$(K^2, O, Aq) = 164560$
$(Na^2, O, Aq) = 155260$
$(Li^2, O, Aq) = 166520$
$(Ba, O, Aq) = 158260$
$(Sr, O, Aq) = 157780$
$(Ca, O, Aq) = 149460$
$(Mg, O, H^2O) = 148960$
$(R^2 O Aq, 2 S H^2 Aq) = 15480$
$(\overset{II}{R} O Aq, 2 S H^2 Aq) = 15750.$

Man findet dann folgende Werthe für die Sulfhydrate:

$(K^2, S^2, H^2, Aq) = 130200^c$
$(Na^2, S^2, H^2, Aq) = 120900$
$(Li^2, S^2, H^2, Aq) = 132160$
$(Ba, S^2, H^2, Aq) = 124160$
$(Sr, S^2, H^2, Aq) = 123680$
$(Ca, S^2, H^2, Aq) = 115360$
$(Mg, S^2, H^2, Aq) = 114800,$

und hieran schliesst sich die Bildungswärme des Ammoniumsulfhydrats:

$(NH^3, S, H^2, Aq) = 23890^c$
$(N, S, H^5, Aq) = 50600.$

In derselben Art findet man die Werthe der Reaction (R, S, Aq), wie ich diese unten mittheilen werde.

Zur Berechnung der Bildungswärme der in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle war noch eine Versuchsreihe nöthig, nämlich Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung der Metallsalze mittelst Schwefelnatriums in wässriger Lösung. Die Versuche wurden mit 11 Metallen durchgeführt, nämlich mit Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb, Tl, Hg und Ag.

Die Reaction verläuft theoretisch nach der folgenden Formel:

$$R SO^4 Aq + Na^2 S Aq = RS . x H^2O + Na^2 SO^4 Aq,$$

und in der That ist die Zersetzung vollständig in allen Fällen, d. h. der Niederschlag enthält die ganze Menge des Metalls

und des Schwefels. Einige der gefällten Schwefelmetalle enthalten Wasser, andere, wie Schwefelblei und Schwefelsilber, sind dagegen wasserfrei. Der Niederschlag setzt sich sehr leicht ab, und die resultirende Flüssigkeit ist neutral oder hat eine sehr schwache saure Reaction, wenn das Schwefelnatrium einen kleinen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff enthalten hat, welches schwierig zu vermeiden ist.

Nur bei der Zersetzung des Kupferoxydsalzes mit Schwefelnatrium zeigt sich eine abnorme Reaction. Die entstandene Lösung klärt sich selbst nach 24 Stunden nicht, sondern bildet eine anscheinend schwarze Flüssigkeit mit einem geringen Niederschlage. Eine nähere Untersuchung zeigte nun, dass der Niederschlag ein Gemisch von sehr fein vertheiltem Schwefel und einer niederen Schwefelungsstufe des Kupfers ist.

Während bei der Reaction von gleichen Adquivalenten Kupferoxydsalz und Schwefelnatrium eine schwarze, sich nicht klärende Flüssigkeit entsteht, bildet sich dagegen bei der Reaction von 2 Aequivalenten Schwefelnatrium auf 1 Aequivalent Kupfersalz ein schwarzer, sich sehr leicht absetzender Niederschlag und eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit. Der Unterschied ist darin begründet, dass in diesem Falle das zweite Aequivalent Schwefelnatrium den ausgeschiedenen Schwefel löst, während dieses im ersten Falle, als feines Pulver in der Flüssigkeit suspendirt, die Fällung des Schwefelmetalls verhindert.

Das in kalten und verdünnten Lösungen mittelst 2 Aequivalenten Schwefelnatrium gefällte Schwefelkupfer zeigte die Zusammensetzung

$$Cu_4 S_3 + x H_2O,$$

über Kalk getrocknet verliert die Verbindung alles Wasser. Ein Viertel der ganzen Schwefelmenge wird demnach an das Schwefelammonium abgegeben. Auch das in sauren Lösungen mittelst Schwefelwasserstoffs gefällte Schwefelkupfer scheint eine ähnliche Zusammensetzung zu haben; denn übergiesst man den Niederschlag mit einer farblosen Lösung von Schwefelnatrium, so bildet sich eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren Schwefel gefällt wird.

Zur näheren Feststellung dieser Phänomene wurde die thermische Untersuchung beim Kupfersalz auch auf die Reaction eines Ueberschusses von Schwefelnatrium ausgedehnt.

Die Untersuchung wurde nun in folgender Weise durchgeführt. Eine Natronlösung von bekannter Stärke wurde mit Schwefelwasserstoff übersättigt; die Gewichtszunahme constatirte die Aufnahme eines Moleküls Schwefelwasserstoff durch ein Molekül Natronhydrat; ein kleiner Ueberschuss von Schwefelwasserstoff war stets vorhanden. Die gebildete Lösung wurde mit einer entsprechenden Menge der Natronlösung vermischt und dann durch Zusatz von Wasser auf die gewünschte Concentration gebracht. Die Stärke meiner Lösung war

$$Na_2S + 400\,H_2O.$$

Die Concentration meiner Salzlösungen war dieselbe, z. B. $Cu\,SO_4 + 400\,H_2O$, $Ag_2\,N_2\,O_6 + 400\,H_2O$ u. s. w. Die Versuche wurden im Mischungscalorimeter angestellt, und zwar enthielt der untere Behälter die Schwefelnatriumlösung, der obere die Lösung des Metallsalzes. Vom letzten wurde $^1/_8$ Valenz benutzt, d. h. $^1/_{16}$ $Cu\,SO_4$ + 450 Grm. Wasser, $^1/_{16}$ $Ag_2\,N_2\,O_6$ + 450 Grm. Wasser u. s. w. Von der Schwefelnatriumlösung wurden in jedem Versuche 465 Grm. benutzt, d. h. etwa 2 Proc. mehr als die zur Zersetzung nöthige Menge; die Wassermenge der letzten Lösung beträgt demnach 460 Grm.

Indem t_a und t_b, wie gewöhnlich, die Temperatur des oberen und des unteren Behälters, und t_c die Temperatur der Mischung bezeichnet, wird die Wärmetönung pro Molekül durch die Formel

$$R = 16\,[(t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,468]$$

berechnet; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt nämlich 8 Grm. Das Detail der Untersuchung ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

($Q\,Aq$, $Na^2S\,Aq$)

No.	Q	t_a	t_b	t_c	R
1477	$MnSO_4$	19,595	18,800	19,700	7783°
1478		19,577	18,623	19,600	7795
1479	$FeSO_4$	22,375	19,420	21,765	13176
1480		20,735	19,465	20,990	13255
1481	$NiSO_4$	20,445	19,685	21,080	15017
1482		20,355	19,940	21,175	15152
1483	$CoSO_4$	20,325	19,140	20,800	16380
1484		19,390	18,810	20,170	16234
1485	$ZnSO_4$	20,355	18,600	20,700	18209
1486		20,415	18,760	20,800	18047
1487	$CdSO_4$	20,235	20,230	22,100	27430
1488		19,520	18,745	20,950	26807
1489	$CuSO_4$	19,885	18,980	21,855	35712
1490		19,565	19,160	21,780	35565
1491	Cu_2Cl_2	19,465	19,055	22,260	43611
1492		19,500	19,180	22,330	43459
1493	$HgCl_2$	19,635	18,970	22,430	46032
1494		19,715	19,045	22,510	46070
1495	PbN_2O_6	20,140	19,850	22,100	30960
1496		20,160	19,885	22,130	30995
1497		19,090	18,700	21,000	30974
1498	$Tl_2N_2O_6$	19,870	18,705	21,575	33766
1499		19,870	19,400	21,925	33705
1500	$Ag_2N_2O_6$	20,395	19,220	24,360	67036
1501		21,040	19,455	24,815	67316

In den Versuchen No. 1491—92 enthielt der untere Behälter in Wasser suspendirtes Kupferchlorür; die Wassermenge desselben betrug 450 Grm. Der obere Behälter enthielt $^1/_{16}$ Mol. Na^2S, dessen Wassermenge ebenfalls 450 Grm. betrug. Die Menge des Kupferchlorürs war grösser als $^1/_{16}$ Molekül, so dass das Schwefelnatrium vollständig in Cu_2S und Na_2Cl_2 zersetzt wurde. Zur Berechnung dieser beiden Versuche gilt die Formel:

$$R = 16\,[(t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,458].$$

Die Versuche, in welchen das Kupferoxydsalz mit dem doppelten Aequivalent Schwefelnatrium zersetzt wurde, sind die folgenden:

($Cu SO^4 Aq$, $2 Na^2 S Aq$)

No.	t_a	t_b	t_c	R
1502	19,855	18,760	20,805	37319^c
1503	19,840	18,860	20,860	37152

In diesen Versuchen enthielt der obere Behälter $^1/_{24}(Cu SO_4 + 400 H_2O)$, dagegen der untere Behälter 620 Grm. der Lösung $Na^2 S + 400 H^2O$; die Wassermenge des oberen Behälters war demnach 300, diejenige des unteren 613 Grm., und die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel:

$$R = 24 [(t_c - t_a) 300 + (t_c - t_b) 621].$$

Zur Berechnung der Bildungswärme der Schwefelmetalle aus der die Zersetzung der Sulfate mittelst Schwefelnatriums begleitenden Wärmetönung dient die folgende Formel:

$$R = (M, S) + (Na^2, O, SO^3 Aq) - (Na^2, S, Aq) - (M, O, SO^3 Aq),$$

indem M das Metall bezeichnet. Nach meinen mitgetheilten Untersuchungen ist:

$$(Na^2, O, SO^3 Aq) = 186640^c$$
$$(Na^2, S, Aq) = 103970,$$

und es wird dann:

$$R + (M, O, SO^3 Aq) - 82670^c = (M, S).$$

In der folgenden Tafel ist R nach den oben stehenden Versuchen angegeben; ferner enthält die Tafel die von mir früher für die Reaction ($M, O, SO^3 Aq$) mitgetheilten Werthe und endlich den nach der Gleichung berechneten Werth (M, S), d. h. die Bildungswärme des Schwefelmetalls.

M	R	($M, O, SO^3 Aq$)	(M, S)
Mn	7790^c	121250^c	46370^c
Fe	13220	93200	23750
Ni	15090	86950	19370
Co	16310	88070	21710
Zn	18130	106090	41550
Cd	27120	89500	33950
Cu	35640	55960	8930
Cu	37240	55960	10530

Die Bildungswärme der Schwefelmetalle Cu_2S und HgS wird aus den Versuchen No. 1491—94 in folgender Art berechnet:

$$R = (M, S) + (Na^2, Cl^2, Aq) - (Na^2, S, Aq) - (M, Cl^2, Aq),$$

oder, da nach meinen Versuchen

$$(Na^2, Cl^2, Aq) = 193020^c,$$

so wird die Bildungswärme des Schwefelmetalls:

$$R + (M, Cl^2, Aq) - 89050^c = (M, S).$$

Die folgende Tafel enthält die Resultate:

M	R	(M, Cl², Aq)	(M, S)
Cu_2	43540ᶜ	65750ᶜ	20240ᶜ
Hg	46050	59860	16860

Schliesslich resultirt die Bildungswärme der Verbindungen PbS, Tl_2S und Ag_2S aus den Versuchen No. 1495—1501 nach folgender Formel:

$$R = (M, S) + (Na^2, O, N^2O^5Aq) - (Na^2, S, Aq) - (M, O, N^2O^5Aq),$$

und da nach meinen Versuchen

$$(Na^2, O, N^2O^5Aq) = 182620^c,$$

so wird die Bildungswärme dieser Metalle:

$$R + (M, O, N^2O^5Aq) - 78650^c = (M, S).$$

M	R	(M, O, N²O⁵Aq)	(M, S)
Pb	30980ᶜ	68070ᶜ	20400ᶜ
Tl_2	33740	66540	21630
Ag_2	67180	16780	5310

Der Niederschlag, welcher sich in den Kupferoxydlösungen bildet, ist nach dem oben Mitgetheilten nicht die Verbindung CuS, sondern ein Gemisch von Schwefel und Cu_4S_3. Die oben für die Bildung des Schwefelkupfers berechneten Werthe 8930ᶜ und 10530ᶜ entsprechen demnach nicht der Bildungswärme der Verbindung CuS. Im ersten Falle (No. 1489—90) reagirten gleiche Aequivalente Kupfersulfat und Schwefelnatrium auf einander und der Niederschlag ist demnach ein Gemisch von Cu_4S_3 und S. Die

Wärmetönung ist für diesen Fall sehr wahrscheinlich geringer, als sie bei völliger Präcipitation sein würde, denn die Lösung klärt sich nicht und der ausgeschiedene Schwefel ist wahrscheinlich in einem anderen Zustande, als der normale Schwefel. Die Bildungswärme des $Cu_4 S_3$ ist demnach sehr wahrscheinlich grösser als 4.8930^c. Im zweiten Falle (No. 1502—3) reagirten zwei Aequivalente Schwefelnatrium auf ein Aequivalent Kupfersulfat, und neben $Cu_4 S_3$ bildet sich hier eine Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium; der gefundene Werth 10530^c entspricht demnach der Summe beider Reactionen:

$$4.10530^c = (Cu^4, S^3) + (S, 2 Na^2 S Aq).$$

Die Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium ist sehr wahrscheinlich von einer Wärmeentwicklung begleitet, und es ist demnach die Bildungswärme des $Cu_4 S_3$ kleiner als 4.10530^c. Der mittlere Werth dieser beiden Grössen wird wahrscheinlich sehr nahe der Bildungswärme der Verbindung $Cu_4 S_3$ entsprechen und diese wird alsdann $4.9730^c = 38920^c$. Vergleichen wir hiermit die Bildungswärme der Verbindung $Cu_2 S$, für welche oben (No. 1491—92) 20240^c gefunden wurden, dann geht hervor, dass die Affinität des Schwefels zum Kupfer bei der Bildung der Verbindung $Cu_2 S$ befriedigt ist, und dass eine fernere Aufnahme von Schwefel ohne namhafte Wärmetönung geschieht; denn nach den mitgetheilten Zahlen würde

$$(2 Cu^2 S, S) = 38920^c - 40480^c = -1560^c,$$

d. h. die Wärmetönung ist jedenfalls sehr gering.

Resultate und theoretische Betrachtungen.

Im vorhergehenden Abschnitte habe ich die Bildungswärme der Schwefelmetalle aus den experimentellen Daten berechnet; ich werde sie nun näher besprechen. Die folgende Tafel enthält die Hauptresultate.

Tafel 1. Bildungswärme der Schwefelmetalle.

a. In Wasser lösliche Schwefelmetalle.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(K^2, S, Aq)	113260^c	(K, S, H, Aq)	65100^c
(Na^2, S, Aq)	103970	(Na, S, H, Aq)	60450
(Li^2, S, Aq)	115220	(Li, S, H, Aq)	66080
(Ba, S, Aq)	107130	(Ba, S^2, H^2, Aq)	124160
(Sr, S, Aq)	106650	(Sr, S^2, H^2, Aq)	123680
(Ca, S, Aq)	98330	(Ca, S^2, H^2, Aq)	115360
(H^2, S, Aq)	9260	(Mg, S^2, H^2, Aq)	114800
		(NH^3, S, H^2, Aq)	23890

b. Unlösliche Schwefelmetalle.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
$(Mn, S, n\,H_2O)$	46370^c	(Tl^2, S)	21630^c
$(Zn, S, n\,H_2O)$	41550	(Pb, S)	20400
$(Cd, S, n\,H_2O)$	33950	(Cu^2, S)	20240
$(Fe, S, n\,H_2O)$	23750	(Hg, S)	16860
$(Co, S, n\,H_2O)$	21710	(Ag^2, S)	5310
$(Ni, S, n\,H_2O)$	19370	(H^2, S)	4510

Zur Vergleichung habe ich die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniumsulfhydrats der Tafel beigefügt. Die erste Abtheilung der Tafel enthält die Bildungswärme der normalen Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden in wässriger Lösung nach der Formel (R^2, S, Aq). Diese Verbindungen existiren freilich nicht in verdünnten Lösungen; für Berechnungen ist es aber zweckmässig, diese Werthe zur Verfügung zu haben. Die zweite Abtheilung enthält die Bildungswärme der Sulfhydrate derselben Metalle in wässriger Lösung. Die dritte Abtheilung enthält die Bildungswärme der unlöslichen Schwefelmetalle; ein Theil derselben wird als Hydrate gefällt, deren Wassermenge unbekannt, und ich habe dieses durch Hinzufügung von $n\,H_2O$ ausgedrückt.

Eine Vergleichung der Bildungswärme der Schwefel-

metalle mit derjenigen der entsprechenden Metalloxyde oder Hydrate zeigt, dass die Wärmetönung im ersten Falle stets geringer ist, als im zweiten; d. h. die Affinität der Metalle zum Schwefel ist geringer als diejenige zum Sauerstoff.

Der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Sauerstoff- und der Schwefelverbindungen in wässriger Lösung ist eine constante Grösse für die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden; sie beträgt durchschnittlich 51270^c für die Substitution eines Schwefelatoms durch Sauerstoff. Es ist z. B.:

$$(K^2, O, Aq) - (K^2, S, Aq) = 164560 - 113260 = 51300^c$$
$$(K, O, H, Aq) - (K, S, H, Aq) = 116460 - 65100 = 51360$$
$$(Ca, O^2, H^2, Aq) - (Ca, S^2, H^2, Aq) = 217820 - 115360 = 102460.$$

Diese constante Differenz ist eine nothwendige Folge der Gleichheit der Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden; denn es ist:

$$(K^2 O Aq, SH^2 Aq) = (K^2, S, Aq) - (K^2, O, Aq) + (H^2, O) - (S, H^2, Aq)$$
$$(KOH Aq, SH^2 Aq) = (K, S, H, Aq) - (K, O, H, Aq) + (H^2, O) - (S, H^2, Aq),$$

und da die beiden Glieder der linken Seite der Gleichung gleich gross sind, indem 1 und 2 Mol. Kalihydrat mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff gleich grosse Wärmetönung geben, so wird die fragliche Differenz ebenfalls gleich gross. Ebenso ist

$$(Ba O^2 H^2 Aq, 2 SH^2 Aq) = (Ba, S^2, H^2, Aq) - (Ba, O^2, H^2, Aq) + 2 (H^2, O) - 2 (S, H^2 Aq),$$

und da hier die linke Seite der Gleichung die Neutralisationswärme zweier Moleküle Schwefelwasserstoff enthält, so wird die fragliche Differenz hier doppelt so gross, wie in den beiden ersten Fällen.

Die Gleichheit der Neutralisationswärme sämmtlicher Alkalien und alkalischen Erden bedingt ebenfalls eine constante Differenz in der Bildungswärme der Oxyde und der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der entsprechenden Metalle in wässriger Lösung; bezeichnet man mit Q die Bildungswärme einer dieser Basen, dann wird

$$(\overset{II}{R}, Cl^2, Aq) = Q + 37760^c$$
$$(\overset{II}{R}, Br^2, Aq) = Q + 15900$$
$$(\overset{II}{R}, J^2, Aq) = Q - 14660$$
$$(\overset{II}{R}, O, Aq) = Q$$
$$(\overset{II}{R}, S, Aq) = Q - 51300.$$

Die Lösungswärme des Schwefelthalliums lässt sich aus diesen Daten mit Sicherheit berechnen, obgleich die Verbindung in Wasser unlöslich ist. Das Thalliumhydrat verhält sich nämlich nach meinen publicirten Versuchen ganz wie das Kaliumhydrat gegen die Sauerstoffsäuren, d. h. die Neutralisationswärme ist dieselbe, wenn die Salze in Wasser löslich sind. Bei der Reaction der Wasserstoffsäuren auf's Thalliumhydrat entstehen aber unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, während das Kaliumhydrat leicht lösliche Verbindungen bildet; die Neutralisations- oder besser die Reactionswärme ist deshalb für die Wasserstoffsäuren beim Thallium grösser als beim Kalium. Wird eine Lösung von Thalliumoxydul mit Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, so ist bei vollständiger Präcipitation die Wärmetönung 47720°, während die Neutralisationswärme der Kalilösung 27500° beträgt. Die Lösungswärme des Chlorthalliums, durch directe Versuche gemessen, beträgt — 20200°, und die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls für Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung ist demnach 27520°, wenn kein Niederschlag entsteht; d. h. die Neutralisationswärme ist derjenigen des Kalihydrats gleich. Die grössere Wärmetönung bei der Reaction der Brom-, der Jod- und der Schwefelwasserstoffsäure auf Lösungen von Thalliumoxydul als diejenige, welche Kalilösungen zeigen, muss ebenfalls von der Präcipitationswärme der Thalliumverbindung herrühren. Nach den oben stehenden Formeln würde die Wärmetönung bei der Bildung eines in Wasser löslichen Schwefelthalliums Q — 51300° sein, wenn Q die Bildungswärme des Thalliumoxyduls in wässriger Lösung bezeichnet. Da nun

$$Q = (Tl^2, O, Aq) = 39160^c,$$

so wird die Bildungswärme des Schwefelthalliums in wässriger Lösung:

$$(Tl^2, S, Aq) = -12140^c.$$

Da ferner

$$(Tl^2, S) + (Tl^2 S, Aq) = (Tl^2, S, Aq)$$

und nach den oben stehenden Versuchen

$$(Tl^2, S) = 21630^c,$$

so wird die Lösungswärme des Schwefelthalliums:

$$(Tl^2 S, Aq) = -33770^c.$$

In derselben Weise wird die Lösungswärme des Brom- und Jodthalliums gefunden.

Die Lösungswärme der Thalliumverbindungen wird dann nach den bekannten Daten die folgende sein:

$$(Tl^2 O, Aq) = -3080^c$$
$$(Tl^2 S, Aq) = -33770$$
$$(Tl^2 Cl^2, Aq) = -20200$$
$$(Tl^2 Br^2, Aq) = -27500$$
$$(Tl^2 J^2, Aq) = -35700.$$

Die Wärmeabsorption bei der Lösung der Verbindungen in Wasser ist demnach desto grösser, je mehr schwerlöslich die Verbindung ist.

Während bei den in Wasser löslichen Schwefelmetallen die Bildungswärme stets um eine constante Grösse kleiner ist, als diejenige der entsprechenden Oxyde in wässriger Lösung, beobachtet man bei den in Wasser unlöslichen Schwefelmetallen keine solche constante Differenz zwischen der Bildungswärme der Schwefelmetalle und der Oxyde; die Differenz variirt von 48400^c für Mangan bis zu 590^c beim Silber. Dagegen zeigt sich merkwürdiger Weise, dass die Bildungswärme der Schwefelmetalle ein Submultiplum derjenigen der entsprechenden Oxyde zu sein scheint. In der folgenden Tafel habe ich die fraglichen Werthe zusammengestellt.

Tafel II. Vergleichung der Bildungswärme der Oxyde und der Schwefelmetalle.

R	(R, O, nH^2O)	(R, S, mH^2O)
Fe	$68280^c = 3 . 22760^c$	23750^c
Ni	$60840 = 3 . 20280$	19370
Co	$63400 = 3 . 21133$	21710
Mn	$94770 = 2 . 47385$	46370
Zn	$82680 = 2 . 41340$	41550
Cd	$65680 = 2 . 32840$	33950
Tl^2	$42240 = 2 . 21120$	21630
Cu^2	$40810 = 2 . 20405$	20240
Hg	$30660 = 2 . 15330$	16860
Ag^2	$5900 = 1 . 5900$	5310
Pb	$50300 = {}^5/_2 . 20120$	20400

Die fünf letzten Verbindungen sind wasserfrei und es ist demnach n und m gleich Null. Die übrigen Verbindungen sind wasserhaltig, ob sie dieselbe Wassermenge enthalten, ist nicht untersucht.

Ob die Bildungswärme der unlöslichen Schwefelmetalle ein Submultiplum derjenigen der entsprechenden Oxyde sein soll, oder ob das Zusammentreffen ein Zufall ist, mag bis auf Weiteres dahingestellt sein; ich habe es aber zweckmässig gefunden, auf diese Uebereinstimmung aufmerksam zu machen.

Die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Metalllösungen. Schwefelwasserstoff dient bekanntlich bei analytischen Arbeiten zur Trennung der Metalle, indem einige in sauren Lösungen gefällt werden, andere nur, wenn die Säure eine schwache ist, während wieder andere durchaus nicht in sauren Lösungen gefällt werden. Einige der aus sauren Lösungen gefällten Schwefelmetalle werden von mehr concentrirten Säuren wieder zersetzt. Diese Phänomene stehen in genauem Zusammenhang mit den Wärmetönungen, welche die Bildung der Schwefelmetalle begleitet.

Um die Phänomene bei sämmtlichen von mir untersuchten Metallen gleichzeitig betrachten zu können, ist es zweckmässig, die Wärmetönung zu berechnen, welche bei einer Zersetzung der salpetersauren Salze mittelst Schwefel-

wasserstoffs in wässriger Lösung eintreten würde; denn die salpetersauren Salze sind alle löslich in Wasser. Die Wärmetönung kann durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$(R N^2 O^6 Aq, S H^2 Aq) = (R, S) - (R, O, N^2 O^5 Aq) + (H^2, O) - (H^2, S, Aq),$$

indem der mögliche Wassergehalt des Schwefelmetalls in der Formel vernachlässigt ist. Die Glieder der rechten Seite dieser Formel sind nach meinen Untersuchungen alle bekannt. Die Differenz der beiden letzten Glieder ist

$$68360^c - 9260^c = 59100^c,$$

und in der folgenden Tafel habe ich die Werthe der übrigen Glieder, so wie die aus diesen berechneten Werthe der gesuchten Reaction zusammengestellt.

Tafel III. Wärmetönung der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung.

R	$(R, S, n H^2O)$	$(R, O, N^2 O^5 Aq)$	$(R N^2 O^6 Aq, S H^2 Aq)$
Mn	46370^c	117670^c	— 12200^c
Fe	23750	89620	— 6770
Ni	19370	83370	— 4900
Co	21710	84490	— 3680
Zn	41550	102510	— 1860
Cd	33950	86000	+ 7050
Pb	20400	68070	+ 11430
Tl^2	21630	66540	+ 14190
Cu	9730	52410	+ 16420
Hg	16860	37320	+ 38640
Ag^2	5310	16780	+ 47630

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt, dass Wärmetönung bei einer Zersetzung der salpetersauren Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung beim Mn, Fe, Ni, Co und Zn negativ sein würde, beim Cd, Pb, Tl, Cu, Hg und Ag dagegen positiv. Da nun eine Reaction gewöhnlich nur dann in wässrigen Lösungen stattfindet, wenn sie von einer Wärmeentwicklung begleitet sein würde, so

zeigt die Tafel, dass die 6 letztgenannten Metalle von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden, die ersten 5 dagegen nicht, welches ganz mit der Erfahrung übereinstimmt.

Ein Ueberschuss an verdünnter Säure ändert die Wärmetönung nicht, weil keine Reaction zwischen der freien Säure und dem Salze stattfindet.

Ganz dieselben Wärmetönungen gelten für die Zersetzung der löslichen Chlor-, Brom- und Jodmetalle und aller übrigen Salze, deren Säure dieselbe Neutralisationswärme besitzt, wie die Salpetersäure. Dagegen werden die Wärmetönungen um etwa 3500^c stärker negativ bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze, weil die Neutralisationswärme der Schwefelsäure um eben so viel höher als diejenige der Salpetersäure ist. Dadurch wird aber der positive und negative Charakter der Wärmetönung nicht geändert, und die Reaction verläuft demnach in schwefelsaurer, salpetersaurer oder salzsaurer Lösung in derselben Weise.

Wenn die Säure des Salzes eine schwächere ist, z. B. Essigsäure, deren Neutralisationswärme für diese Basen etwa 2000^c geringer ist als diejenige der Salpetersäure, so wird die Wärmetönung bei der Zersetzung dieses Salzes um etwa 2000^c stärker positiv als bei den salpetersauren Salzen. Dadurch ändert sich aber der Charakter der Wärmetönung beim Zinksalz, sie wird positiv, und der Erfahrung gemäss wird das Zinksalz in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Die oben mitgetheilten Zahlen gelten für die Reaction des Schwefelwasserstoffs in schwach sauren Lösungen. Ist dagegen die Säure stärker concentrirt, so ändert sich die Wärmetönung, indem sie ungefähr um so viel geringer wird, als diejenige Wärmemenge, welche 2 Aequivalente der Säure der fraglichen Concentration durch Verdünnung mit Wasser entwickeln würde. Dieses ist ohne Bedeutung für die Essigsäure, die mit Wasser eine sehr geringe Wärmemenge giebt; aber bei der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist die Verdünnungswärme sehr bedeutend, und die Art der Wärmetönung bei der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die

Metallsalze kann deshalb in einigen Fällen sich ändern und von positiv in negativ übergehen. Dieses ist von den hier besprochenen Metallen der Fall mit dem Cadmium, und darin liegt die Ursache des Phänomenes, dass Cadmium in stark schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung nicht von Schwefelwasserstoff gefällt wird, dagegen Schwefelcadmium von starker Säure zersetzt wird.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Metallsalze und der Schwefelmetalle gegen Säuren steht demnach in einem innigen Zusammenhange mit den diesen Reactionen entsprechenden Wärmetönungen.

Die Wärmetönung bei der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf die Metalloxyde lässt sich einfach aus den in der letzten Spalte der Tafel III enthaltenen Werthen berechnen, sie ist nämlich um die bei der Neutralisation der fraglichen Basen durch Salpetersäure entstehende Wärmetönung grösser, als die dort mitgetheilten Werthe; denn es ist

$$(RO, N^2O^5 Aq) + (R N^2 O^6 Aq, SH^2 Aq) = (RO, SH^2 Aq).$$

In der folgenden Tafel habe ich nun die in dieser Art berechneten Werthe zusammengestellt; einige dieser Werthe waren schon vorher von Favre und Silbermann (Ann. chim. phys. [3] 37, 456 ff.) und Berthelot (Compt. rend. 78, 1175) bestimmt; ich habe die von diesen Forschern gefundenen Werthe der Tafel beigefügt.

Tafel IV. Wärmetönung der Zersetzung der Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff.

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Berthelot.
$(Mn O^2 H^2, S H^2 Aq)$	10700^c	—	10200^c
$(Fe O^2 H^2, S H^2 Aq)$	14570	18530^c	14600
$(Ni O^2 H^2, S H^2 Aq)$	18630	—	—
$(Co O^2 H^2, S H^2 Aq)$	17410	—	—
$(Zn O^2 H^2, S H^2 Aq)$	17970	15670	19200
$(Cd O^2 H^2, S H^2 Aq)$	27370	—	—
$(Pb O, S H^2 Aq)$	29200	22350	26600

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Berthelot.
(CuO, SH^2Aq)	31670^c	32850^c	31600^c
(HgO, SH^2Aq)	45300	—	48700
(Tl^2O, SH^2Aq)	38490	—	—
(Cu^2O, SH^2Aq)	38530	—	—
(Ag^2O, SH^2Aq)	58510	57520	55800

Von diesen 12 Reactionen hat Hr. Berthelot 7 untersucht; drei seiner Werthe (Mn, Fe und Cu) stimmen mit den meinigen überein; für die vier anderen finden grössere Differenzen von den von mir beobachteten statt. Für fünf Reactionen (Ni, Co, Cd, Tl und Cu_2O) waren bis jetzt keine Untersuchungen bekannt. Die von Hrn. Berthelot aus seinen Untersuchungen abgeleiteten allgemeinen Resultate bezüglich des Verhaltens der Metalllösungen gegen Schwefelwasserstoff stimmen, so weit seine Untersuchung ausreicht, in den Hauptpunkten mit den von mir aus der Tafel III abgeleiteten.

Die hier erhaltenen Werthe können mit der Neutralisationswärme anderer Säuren nicht unmittelbar verglichen werden, denn die erhaltenen Produkte sind alle unlöslich in Wasser, und die Werthe werden demnach alle um die Präcipitationswärme der fraglichen Verbindung grösser. Dass diese letztere einen bedeutend hohen Werth haben kann, geht aus meiner oben besprochenen Berechnung der Lösungswärme des Schwefelthalliums hervor, denn das Resultat war — 33770^c.

Anhang.

Magnesium- und Zinksulfhydrat.

Schon vor 8 Jahren habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass eine Lösung von Magnesiumsulfhydrat, MgS^2H^2, sehr leicht durch doppelte Zersetzung äquivalenter Lösungen von Magnesiumsulfat und Bariumsulfhydrat dargestellt werden kann (Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 193). Die vom Bariumsulfat getrennte Lösung enthält das Magnesiumsulfhydrat.

Da das Magnesiumhydrat in thermischer Beziehung sich den alkalischen Erden völlig anschliesst, so würde es nicht ohne Interesse sein, die Wärmetönung bei der Bildung des Magnesiumsulfhydrats kennen zu lernen. Ich zersetzte deshalb Magnesiumsulfat im Calorimeter mit einer äquivalenten Lösung von Natriumsulfhydrat. Die Lösungen hatten die Concentration $Mg SO_4 + 400 H_2O$ und $2 Na SH + 400 H_2O$. Bei der Mischung dieser Flüssigkeiten entsteht kein Niederschlag, und die entstandene Lösung enthält Natriumsulfat und Magnesiumsulfhydrat. Die gebildete Lösung ändert sich nicht mit der Zeit, giebt aber sowohl mit Säure, als mit Alkalien einen Niederschlag. Der Luft ausgesetzt, zersetzt sie sich schnell an der Oberfläche, bildet aber dadurch eine zusammenhängende, dünne, feste Haut, welche gegen fernere Zersetzung schützt.

Die Reaction gab eine Wärmetönung von 360^c (siehe Versuch No. 1508); nach der Formel:

$$(Mg SO^4 Aq, 2 Na SH Aq) = \begin{cases} (Mg O^2 H^2, 2 SH^2 Aq) + (2 Na OH Aq, SO^3 Aq) \\ -(Mg O^2 H^2, SO^3 Aq) - 2 (Na OH Aq, SH^2 Aq) \end{cases}$$

folgt die Wärmetönung bei der Lösung von Magnesiahydrat in Schwefelwasserstoffwasser, oder

$$(Mg O^2 H^2, 2 SH^2 Aq) = 15680^c,$$

während meine schon mitgetheilten Versuche mit Baryt- und Natronlösungen folgende Werthe gegeben haben:

$$(Ba O^2 H^2 Aq, 2 SH^2 Aq) = 15748^c$$
$$(Na^2 O^2 H^2 Aq, 2 SH^2 Aq) = 15476.$$

Das Magnesiumhydrat besitzt demnach dieselbe Neutralisationswärme wie in Wasser gelöste Alkalien und alkalische Erden, denn wir haben schon vorher die Gleichheit der Neutralisationswärme für Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Unterschwefelsäure nachgewiesen. Da das Magnesiumhydrat hier als fester Körper, die übrigen Hydrate dagegen als Lösungen reagiren, so darf man wohl den Schluss ziehen, dass die Lösungswärme des Magnesiumhydrats Null ist, was ich schon früher angedeutet habe.

Zinksulfhydrat. Wenn eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge der Lösung $Na^2 S Aq$ versetzt wird, wie dieses in den Versuchen No. 1485—86 geschehen ist, so bildet sich ein Niederschlag, welcher allen Schwefel und Zink enthält, und eine neutrale Lösung von Natriumsulfat; der Niederschlag ist deshalb sehr wahrscheinlich wasserhaltiges Schwefelzink. Wenn eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Natriumsulfhydratlösung versetzt wird, so bildet sich ebenfalls ein Niederschlag, der die ganze Zinkmenge enthält, während die Flüssigkeit schwach sauer reagirt; der Niederschlag ist sehr wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Wird dagegen die Zinksulfatlösung mit ihrem doppelten Aequivalent der Natriumsulfhydratlösung vermischt, so erhält man eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag. Die Lösung giebt sowohl mit Natron als mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher von Zinksulfhydrat. Auch zersetzt sich die Lösung nach Verlauf einiger Stunden, indem allmählich ein schleimiger Niederschlag ausgeschieden wird. Beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag wieder.

Das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulfhydrat scheint ganz analog demjenigen der Lösung gegen Natronhydrat; denn eine äquivalente Menge Natronhydrat zersetzt die Zinklösung vollständig, indem sich Zinkoxydhydrat niederschlägt, während ein Ueberschuss von Natronhydrat mit dem Zinksulfat eine klare Lösung giebt, welche Zinkoxydnatronhydrat enthält; es löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat, wie das Zinkoxydhydrat in Natronhydrat.

Zur näheren Untersuchung des Verhaltens der Zinklösung zum Natriumsulfhydrat wurden die fraglichen Processe im Calorimeter vollzogen. Die Flüssigkeiten hatten die Concentration: $Na^2 S^2 H^2 + 400 H^2O$ und $Zn SO^4 + 400 H^2O$. In der ersten Versuchsreihe No. 1504—5 wurde $^1/_{16}$ Molekül jeder Lösung für jeden Versuch gemischt, in der zweiten Reihe No. 1506—7 wurde $^1/_{24}$ Molekül der ersten Lösung

mit $^1/_{12}$ der letzten vermischt. Die auf 1 Mol. $ZnSO^4$ resultirende Wärmetönung wird durch die folgenden Formeln berechnet:

für No. 1504, 5 und 8: $R = 16\,[(t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,458]$
„ „ 1506 und 7: $R = 24\,[(t_c - t_a)\,300 + (t_c - t_b)\,608]$.

No.	Reaction.	t_a	t_b	t_c	R
1504	$(ZnSO^4Aq, Na^2S^2H^2Aq)$	17,595	17,400	18,360	12566
1505		18,760	18,560	19,530	12656
1506	$(ZnSO^4Aq, 2\,Na^2S^2H^2Aq)$	18,835	18,675	19,345	13450
1507		18,820	18,630	19,310	13450
1508	$(MgSO^4Aq, Na^2S^2H^2Aq)$	17,835	17,380	17,630	360

Die Reaction ist im ersten Falle:

$$R = (Na^2O^2H^2Aq, SO^3Aq) + (ZnO^2H^2, 2\,SH^2Aq) - (ZnO^2H^2, SO^3Aq) - (Na^2O^2H^2Aq, 2\,SH^2Aq),$$

und es wird dann nach den bekannten Werthen:

$$(ZnO^2H^2, 2\,SH^2Aq) = 20120^c,$$

während wir oben

$$(ZnO^2H^2, SH^2Aq) = 17970^c$$

fanden. Für den zweiten Process findet man in gleicher Weise:

$$(ZnO^2H^2, 2\,SH^2Aq, 2\,NaSHAq) = 20960^c;$$

im letzten Falle bleibt das Schwefelzink in der Lösung, im ersten Falle ist es dagegen niedergeschlagen. Aus diesen Zahlen geht die Bildung des Zinksulfhydrats deutlich hervor, denn zwei Moleküle Schwefelwasserstoffwasser geben bei der Reaction auf Zinkoxydhydrat eine um 2150^c grössere Wärmetönung, als ein Molekül, welches nur von der Bildung des Zinksulfhydrats stammen kann. Ferner löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat unter Entwicklung von 840^c, ebenso wie Zinkoxydhydrat sich in Natronhydrat mit schwacher Wärmeentwicklung löst.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
November 1878.

Ueber Diphenole;

von

L. Barth und **J. Schreder.**

(Aus Wien. Acad. Ber. 77, 451.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns[1]) eine Reaction beschrieben, bei welcher aus Phenol, unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis Salicylsäure, Oxybenzoësäure und hauptsächlich ein Körper von der Formel $C_{12}H_{10}O_2$, der Diphenol genannt wurde, entstand. Wir haben nun diesen letzteren Körper einer genaueren Untersuchung unterzogen, deren Resultate in Folgendem mitgetheilt sind.

Die Darstellung des Rohproduktes und die Trennung von den mitgebildeten Säuren geschah in der Weise, wie in der citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Rohdiphenol erstarrte nach längerer Zeit mehr oder weniger krystallinisch.

Die weitere Verarbeitung war nun etwas abweichend von der früher angegebenen. Zunächst wurde die Masse im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei ging sie bei einem Drucke von beiläufig 150 Mm. grösstentheils zwischen 310° bis 330° über. Der Rückstand, eine dunkel gefärbte, zähe Masse, etwa 5 Procente des Gesammtdiphenols betragend, wurde einstweilen bei Seite gestellt (*A*). Das Destillat wurde nach kurzer Zeit zu einer harten krystallinischen Masse, welche, schon mit freiem Auge wahrnehmbar, zwei verschiedene Krystallformen zeigte, lange, dünne Nadeln und Blättchen. Die früher angewendete Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde, als nicht zum Ziele führend, aufgegeben, dagegen erwies sich folgende Trennungsmethode als brauchbar.

Die Krystallmasse wurde in viel siedend heissem Wasser aufgenommen, worin sie unter vorherigem Schmelzen relativ nicht allzuschwer löslich ist. Die Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass auch beim Abkühlen keine Trübung entsteht, wurde nun mit etwas Bleizucker versetzt, die ent-

[1]) Wien. Acad. Ber., II. Abth., 62, 547.

standenen dunkelbraunen Flocken entfernt, und das Filtrat dann mit Bleiessig ausgefällt. So erhielt man einen weissen voluminösen Niederschlag, der ausgewaschen, mit viel Wasser angerührt und in der Wärme durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach dem Filtriren und Verjagen des Schwefelwasserstoffes entzog Aether der Lösung ein nach dem Verdampfen desselben bald erstarrendes Oel. Dieses wurde nun in heissem Wasser gelöst, und die beim Erkalten auf die Zimmertemperatur sich milchig trübende Flüssigkeit so lange geschüttelt, bis die fein vertheilten öligen Tröpfchen sich vereinigt und als zusammenhängende Schicht am Boden gesammelt hatten. Die darüber stehende, ziemlich klare Flüssigkeit wurde nun zur Trennung von Spuren suspendirter Oeltröpfchen durch ein nasses Filter filtrirt. Nach einigem Stehen schied sich dann aus dem Filtrate eine ziemlich reichliche Krystallisation, vornehmlich an den Wänden der Krystallisationsgefässe haftend, ab. Die Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und neuerdings zur Auflösung der früher abgeschiedenen öligen Partie verwendet, und dieses Verfahren unter theilweiser Erneuerung des Wassers so lange fortgesetzt, bis sich schliesslich keine Krystalle mehr abschieden. Das übrig bleibende Oel war im Verlaufe der Operationen braun geworden und wurde nun neuerdings einer Bleibehandlung etc., wie oben beschrieben, unterworfen. Der erhaltene lichtgelbe Aetherrückstand erstarrte nach einiger Zeit wieder vollständig krystallinisch. Er wurde einer neuerlichen Auskochung mit siedendem Wasser unterzogen und lieferte eine weitere Menge von Krystallen. Dasselbe Verfahren konnte noch mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt werden, und es scheint, dass durch die Bleibehandlung eine geringe Menge eines die Krystallisation hindernden Körpers weggeschafft wird. Wir müssen noch bemerken, dass die von dem Bleiniederschlage ablaufende Flüssigkeit nur Spuren von organischer Substanz enthält.

Die so aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle zeigen nun auf das Deutlichste zweierlei Formen. Es ist uns nicht gelungen, durch verschiedene Lösungs- oder Fällungsmittel eine auch nur annähernd brauchbare Trennung

zu bewerkstelligen. Wir mussten uns daher auf die fractionirte Krystallisation beschränken, und zwar erwies sich auch hier Wasser als das beste Trennungsmittel. Ein sehr mühseliges und oft wiederholtes Umkrystallisiren und Abschlämmen führte wenigstens theilweise zum Ziele. Wir erhielten so von dem in Nadeln krystallisirenden Körper eine einigermaassen beträchtliche Quantität, von dem in Blättchen krystallisirenden nur so viel, um seine chemische Charakteristik geben zu können: Die Hauptmasse des Produktes blieb immer ein Gemisch der beiden Körper, das der weiteren Trennung spottete. Demgemäss können wir einstweilen auch nicht so ausführliche Angaben über beide Substanzen machen, als wir wohl gewünscht hätten. Der in weitaus vorwiegender Menge vorhandene Körper krystallisirt in langen, feinen, platten Nadeln, die eine Länge von oft mehr als 2 Cm. besitzen. Obwohl in Wasser leichter löslich, als der zweite Körper, krystallisirt er doch eben wegen seiner überwiegenden Menge zuerst heraus; ist er noch von diesem zweiten nicht getrennt, so bedecken sich seine Nadeln bald nach dem Erscheinen mit Schuppen und Körnchen des letzteren und erhalten dadurch eine rauhe Oberfläche. Ist er schon ziemlich rein, so trübt sich seine wässrige Lösung zuerst milchig, dann beobachtet man plötzlich das Erscheinen feiner Spiesse in der Flüssigkeit. Mit der Vermehrung derselben klärt sich dieselbe, bis endlich die Krystallisation mit einer fast quantitativen Ausscheidung beendet ist.

Der zweite Körper ist, wie erwähnt, in viel geringerer Menge vorhanden, in Wasser für sich schwerer löslich als der erste, und krystallisirt in kleinen flimmernden Blättchen. Beide Substanzen besitzen die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ und sind also isomere Diphenole. Da sie von den bis jetzt beschriebenen sich durch ihre Eigenschaften wesentlich unterscheiden, so bezeichnen wir den in Nadeln krystallisirenden Körper mit α-Diphenol und den in Blättchen krystallisirenden mit β-Diphenol.

α-Diphenol. Seine Krystallform und seine Löslichkeit in Wasser wurde schon angeführt. Es löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol etc. Seine

wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Farbenreaction, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron tritt Entfärbung ein. Beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der jedoch nicht aus Eisenoxyd besteht. In Wasser schmilzt es schon unter 100°, für sich erhitzt aber ganz scharf bei 123°.

Das α-Diphenol krystallisirt wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3239 Grm. Substanz gaben 0,9205 Grm. CO_2 und 0,16 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$.	Gefunden.
C	77,42	77,51
H	5,37	5,48

Zur Bestätigung der Formel wurde die Dampfdichte des Körpers nach der Methode von V. Meyer ausgeführt.

Angewandte Substanz	=	0,056 Grm.
Angewandtes Metall	=	313,5 „
Ausgeflossenes Metall	=	177,8 „
Barometer	=	739,35 Mm.
Wirksame Metallsäule	=	5 „

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$.	Gefunden.
D	6,44	6,40

Bei der Destillation über Zinkstaub liefert der Körper eine besonders reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Procent). Das Diphenyl wurde an allen äusseren Eigenschaften, Krystallform, Geruch und Schmelzpunkt, der genau bei 70,5 lag, erkannt. Mit Kalihydrat, Jodmethyl und mit etwas Methylalkohol in Röhren eingeschlossen und auf 130° durch einige Stunden erhitzt, lieferte er das bereits in der früheren Abhandlung erwähnte flüssige Dianisol.

Sulfosäure. Erwärmt man α-Diphenol mit wenig mehr englischer Schwefelsäure, als die Gleichung

$$C_{12}H_{10}O_2 + 2\,SH_2O_4 = C_{12}H_8(SHO_3)_2O_2 + 2\,H_2O$$

verlangt, in der Platinschale, bis eben Dämpfe von SH_2O_4 aufzutreten beginnen, und sich die Masse röthlichbraun färbt, so erstarrt dieselbe nach dem Abkühlen körnig-krystallinisch.

Sie löst sich dann sehr leicht schon in kaltem Wasser. Eine Trennung der geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure durch Behandeln mit kohlensaurem Blei oder Barium lässt sich in der gewöhnlichen Weise nicht ausführen, weil die gebildete Sulfosäure mit beiden Metallen fast unlösliche Salze erzeugt. Es empfiehlt sich daher, den geringen Ueberschuss der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit berechneten Mengen von Bleicarbonat abzusättigen, das Filtrat von Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Filtriren vom Schwefelblei zur Syrupconsistenz zu concentriren. Im Exsiccator erstarrt dann dasselbe zu einer lichtgrau gefärbten Krystallmasse. Die Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Bei 110° zersetzt sich dieselbe unter Braunfärbung in eine firnissartige, äusserst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei 100° statt. Zur Analyse wurde die im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknete Säure verwendet.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,456 Grm. CO_2 und 0,091 Grm. H_2O.
0,307 Grm. Substanz gaben 0,399 Grm. $Ba SO_4$.

	Berechnet für $C_{12} H_8 (S HO_3)_2 O_2$.	Gefunden.
C	41,61	41,45
H	2,89	3,37
S	18,49	17,85

Die Verbindung ist demgemäss als eine Disulfosäure anzusprechen.

Natriumsalz. Durch genaues Sättigen der Sulfosäure mit kohlensaurem Natron erhalten, scheidet sich dasselbe in Form feiner sternförmig gruppirter Nadeln aus. Es krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser, die es bei 200° verliert.

0,4275 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0345 Grm. H_2O.
I. 0,307 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. $Na_2 SO_4$.
II. 0,393 Grm. Substanz gaben 0,136 Grm. $Na_2 SO_4$.

	$C_{12} H_8 Na_2 S_2 O_8$.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Na	11,79	11,50	11,21

	$C_{12}H_8Na_2S_2O^8 + 2H_2O$.	Gefunden.
H_2O	8,45	8,07

Natriumbestimmungen, die aus Krystallisationen der Mutterlauge erhalten waren, ergaben einen etwas kleineren Natriumgehalt. Dieselbe Beobachtung der Verminderung des Gehaltes an Basis wurde auch bei anderen Salzen gemacht, und es deutet dies darauf hin, dass sich beim Concentriren der wässrigen Lösung der Salze schon ein Theil der Sulfogruppen abspaltet.

Das Kaliumsalz* krystallisirt ebenfalls in Nadeln mit einem Moleküle H_2O.

Bariumsalz. Erhalten durch Fällen des Kalium- oder Natriumsalzes mit Chlorbarium, als krystallinischer Niederschlag.

0,2355 Grm. des bei 150⁰ getrockneten Salzes gaben 0,1155 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	28,48	28,83

Das Krystallwasser konnte nicht genau bestimmt werden.

Dibrenzkatechin. Erhitzt man das Kaliumsalz der vorbeschriebenen Disulfosäure mit überschüssigem Aetzkali, so wird nach einiger Zeit die Schmelze gelb, und entwickelt beim Ansäuern reichlich schweflige Säure. Aether entzieht dann der Schmelze das gebildete Produkt, das nach dem Verjagen des Aethers in Wasser aufgenommen und im Vacuum zur Krystallisation gebracht wurde. Man erhält so eine bräunliche Krystallmasse, die aus feinen verfilzten Nädelchen besteht, aber geringe Mengen eines die Krystallisation hindernden Körpers enthalten muss, da sie nicht ganz fest wird. Die Substanz ist ungemein luftempfindlich und zersetzlich, und alle Versuche, sie vollkommen rein und farblos für die Analyse herzustellen, scheiterten. Es waren daher von letzterer auch nur annähernde Zahlen zu erwarten.

0,2889 Grm. bei 100⁰ im Wasserstoffstrome getrockneter Substanz gaben 0,717 Grm. CO_2 und 0,1247 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$.	Gefunden.
C	66,06	67,68
H	4,59	4,79

Nur durch Sublimation im Wasserstoffstrome liess sich ein kleiner Theil des Körpers als farbloser krystallinischer Anflug gewinnen, die Hauptmasse wird aber auch hierbei zersetzt und hinterbleibt als schwarzbraun gefärbter Syrup. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 84°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkelblau, bei weiterem Zusatz violett und endlich roth wird. Diese Reaction ist genau dieselbe, welche Brenzkatechin zeigt, nur ist die erste Grünfärbung heller. Wir haben deshalb für die Substanz den Namen Dibrenzkatechin gewählt, um an ihre Formel und die analogen Farbenerscheinungen zu erinnern. Das nicht sublimirte Produkt, wie es zur Analyse verwendet wurde, zeigte dieselben Färbungen mit Eisenchlorid und Sodalösung, nur hatte das Grün einen Stich in's Bräunliche. Die Reaction ist äusserst empfindlich, und verschwindende Spuren des Körpers können esedilbe noch hervorrufen, namentlich intensiv sind die blauen und violetten Nuancen.

β-Diphenol. In reinem Zustande stellt es kleine, flimmernde Blättchen dar. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, ohne darin früher zu schmelzen wie das α-Diphenol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich ganz gleich dem α-Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte es ebenfalls reichlich Diphenyl, das an seinen Eigenschaften und Schmelzpunkt sicher erkannt wurde. Das β-Diphenol schmilzt bei 190°, ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,335 Grm. Substanz gaben 0,951 Grm. CO_2 und 0,1668 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$.	Gefunden.
C	77,42	77,42
H	5,37	5,53

Die Dampfdichte im Schwefeldampfe ausgeführt, ergab:

Angewandte Substanz	0,0523	Grm.
Angewandtes Metall	337,9	„
Ausgeflossenes Metall	167,0	„
Barometer	744,9	Mm.
Wirksame Metallsäule	5	„

Daraus berechnet sich die Dichte 6,39 statt der berechneten 6,44.

Auf gleiche Weise wie beim α-Diphenol wurde auch aus dem β-Diphenol ein Dianisol dargestellt. Dasselbe erstarrte nach dem Destilliren in kurzer Zeit krystallinisch. Unter dem Mikroskope waren deutlich Oktaëder zu erkennen. Der Siedepunkt konnte, weil zum Versuche zu geringe Mengen von Substanz verwendet wurden, nicht bestimmt werden. Dasselbe wurde vornehmlich deshalb dargestellt, um die Bildung des in der früheren Abhandlung erwähnten krystallisirten Dianisols zu erklären, was hiermit auf befriedigende Weise geschehen war.

Da das β-Diphenol, wie schon angeführt wurde, in viel geringerer Menge als die α-Verbindung gebildet wird, und die vollkommene Reindarstellung desselben viel schwieriger ist, so fehlte es uns an Materiale, um daraus weitere Derivate in genügender Menge zu gewinnen.

Beide Diphenole erzeugen, wie uns qualitative Versuche gelehrt haben, eine Anzahl interessanter Abkömmlinge, die aber erst dann einem genauen Studium unterzogen werden können, wenn eine zweckmässige Trennungsmethode dieser Isomeren gefunden werden wird.

Der Eingangs mit *A* bezeichnete Rückstand wurde nach Entfernung des Thermometers für sich destillirt, und nach dem Abkühlen als dunkelgelbe kolophoniumartige Masse erhalten, während in der Retorte etwas Kohle zurückblieb. Durch wiederholtes Auskochen des Destillates mit Wasser wurden noch gewisse Mengen der beschriebenen Diphenole,

und zwar vornehmlich β-Diphenol erhalten. Der auf diese Weise erschöpfte Rückstand, dunkelbraun von Farbe, schien in dieser Form nicht tauglich zur weiteren Untersuchung. Er wurde deshalb mit Zinkstaub gemengt und im Wasserstoffstrome destillirt, um zu erfahren, ob er noch Diphenol oder vielleicht ein höher condensirtes Produkt enthalte. Es war nämlich zu erwarten, dass die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe sich leichter würden von einander trennen lassen. Das Reactionsprodukt stellt eine gelbbräunliche halbfeste Masse dar, die deutlich nach Diphenyl riecht. — Durch wochenlanges Erwärmen im Wasserbade unter Darüberleiten von trocknem Wasserdampf konnte daraus eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenyl gewonnen werden, das in den bekannten irisirenden Blättchen absublimirte. Der Rückstand war dunkel gefärbt und lieferte, für sich destillirt, wobei er bei ausnehmend hoher Temperatur überging, ein gelbliches Oel, das sofort nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrte, aber etwas weich blieb. In starkem Alkohol löst sich der Körper beim Kochen fast ganz und das Filtrat erfüllt sich bald mit weissen krystallinischen Flocken, die nach dem Erkalten gesammelt und umkrystallisirt wurden. Sie stellen nach dem Trocknen ein weisses lockeres Pulver dar, das unter dem Mikroskope Blättchen zeigt, die häufig an einander gereiht und sternförmig gruppirt waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 206°.

Bei der Analyse gaben 0,1446 Grm. Substanz 0,496 Grm. CO_2 und 0,075 Grm. H_2O.

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{14}$.
C	93,54	93,91
H	5,76	6,08

Eine Dampfdichte nach V. Meyer wurde mit folgendem Resultate ausgeführt:

Angewendete Substanz	0,0132	Grm.
Angewandtes Metall	256,3	„
Ausgeflossenes Metall	41,3	„
Barometer	736,7	Mm.
Wirksame Metallsäure	36	„

	Gefunden.	Berechnet für $C_{18}H_{14}$.
D	7,70	7,94

Demnach ist der Körper unzweifelhaft ein Diphenylbenzol und zwar, nach seinem Schmelzpunkte zu schliessen, das sogenannte Paradiphenylbenzol, welches von G. Schulz[1]) als Nebenprodukt bei der Diphenyldarstellung aus Benzol erhalten wurde.

Die vom genannten Kohlenwasserstoffe getrennte alkoholische Lösung gab beim Concentriren noch etwas Diphenylbenzol, gemischt mit harzigen, gelben Flocken, und durch Filtration von diesen getrennt, nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols einen zähflüssigen Syrup, der noch Kohlenwasserstoff enthielt, aber nach einer damit vorgenommenen Analyse auch sauerstoffhaltig war, und daher der Reduction zum Theile entgangen war. Zu weiteren Versuchen reichte seine Menge nicht aus.

Es ist nun allerdings möglich, dass das Diphenylbenzol ein secundäres, aus Diphenyl entstandenes Produkt ist, aber mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Muttersubstanz scheint es wahrscheinlich, dass dasselbe aus einem höher condensirten Phenole (Triphenol) durch Reduction gebildet wurde.

Nach der im Vorstehenden mitgetheilten Charakterisirung der beiden Diphenole sind nun von den zahlreichen möglichen Isomeren vier bekannt[2]): 1. das von Griess aus Tetrazodiphenyl, später von Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene, 2. das von Engelhardt und Latschinoff aus Diphenyldisulfosäure dargestellte, dann von Döbner genauer untersuchte, und endlich 3. und 4. die von uns beschriebenen. Die Substanzen unterscheiden sich scharf durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. **174**, 201.

[2]) Griess, Lieb. Jahresb. 1864, S. 435; Lincke, dies. Journ. [2] **8**, 43; Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1871, S. 259; Döbner, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 129.

ihre Schmelzpunkte: 1. schmilzt bei 156°—158°, 2. bei 269° bis 270°, 3. bei 123°, 4. bei 190°.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das erste nicht reducirt, die anderen drei geben fast quantitativ Diphenyl. Die Färbungen durch Eisenchlorid, so wie das Verhalten gegen Bleizucker und Bleiessig sind für die erstgenannten nicht mitgetheilt. Was die Constitution betrifft, so kommt dem Diphenol von Griess und Lincke wohl sicher die Parastellung zu, es kann daher als Paradiphenol bezeichnet werden. Der Körper von Engelhardt und Latschinoff und Döbner enthält nach den Untersuchungen des Letzteren die beiden Hydroxyle in einem Benzolkerne. — Der Name Diphenol, der zuerst von dem Einen von uns gebraucht wurde, erscheint daher für denselben nicht passend, insofern er ausdrücken soll, dass zwei Phenolmoleküle unter Verlust von H_2 sich zu einem Molekül vereinigt haben.

α- und β-Diphenol könnten vielleicht als Ortho-, resp. Meta-Diphenol bezeichnet werden, insofern durch die bei ihrer Entstehung gleichzeitig mitgebildeten Säuren (Salicylsäure in überwiegender, Oxybenzoësäure in geringerer Menge, während Paraoxybenzoësäure nie beobachtet wurde) ein Anhaltspunkt für die Stellung der Hydroxyle gegenüber der Verbindungsstelle gewonnen werden kann, wonach das in bei Weitem grösserer Quantität auftretende α-Diphenol als Ortho-, das andere als Metaverbindung erschiene.[1]) Freilich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch ein Ortho-Metadiphenol entsteht. Diese Auffassungen der drei eigentlichen Diphenole sind allerdings abhängig von der Annahme der Erklärung ihrer Bildungsweise. Es lässt sich nicht leugnen, dass der Mechanismus der Reaction in allen drei Fällen viele Aehnlichkeiten zeigt, indem beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat die Auslösung von Wasserstoff an der Ortho- und Metastelle, beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure die Auslösung von SHO_3 an der Parastelle

---

[1]) In der früheren Abhandlung wurde nach den damaligen Anschauungen Ortho statt Meta und umgekehrt gebraucht.

erfolgt, und in allen Fällen dann zwei solche Phenolreste sich mit einander zu Diphenolen vereinigen. Diese von dem Einen von uns gegebene Erklärung hat auch Lincke (l. c.) fast wörtlich acceptirt.

Ueber Oxyphenylessigsäure;

vorläufige Notiz

von

P. Fritzsche.

Die von W. Heintz[1]) 1859 entdeckte und beschriebene Phenoxacetsäure, welche als Essigsäure aufzufassen ist, in deren Methylradikal Oxyphenyl die Stelle von einem Atom Wasserstoff vertritt: $C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_6H_5O \end{matrix}\right\}COOH$, und die ich daher Oxyphenylessigsäure nenne, ist seit ihrer Entdeckung nicht wieder untersucht worden. Es erschien daher von Interesse, diese Verbindung einer erneuten eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Ich bin vorläufig zu folgenden Resultaten gelangt.

Schon durch Erhitzen mit Aethylalkohol lässt sich die Säure vollständig in den Aethyläther überführen, eine bei 251° siedende, dickliche Flüssigkeit, von der Zusammensetzung: $C_8H_7O_3C_2H_5$.

Beim längeren Stehen unter concentrirter Ammoniakflüssigkeit wird aus dem Aether das Amid in langen weissen seideglänzenden Nadeln abgeschieden, welche der Säure selbst nicht unähnlich aussehen.

Aus dem Amid hoffe ich durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid Oxyphenylacetonitril zu gewinnen.

Das Kalksalz der Oxyphenylessigsäure liefert bei der trocknen Destillation reichliche Mengen einer hoch siedenden Flüssigkeit, mit deren näherer Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

---

1) Pogg. Ann. **109**, 489.

Kalte concentrirte Salpetersäure wirkt nicht auf Oxyphenylessigsäure ein; beim Erwärmen beider im Wasserbade ist jedoch eine lebhafte Reaction zu bemerken. Das Produkt ist eine in Wasser sehr schwer lösliche, daraus in kleinen federähnlich gruppirten Nadeln krystallisirende Säure von der Zusammensetzung:

$$C_8H_6N_2O_7 = CH_2(C_6H_3(NO_2)_2O)COOH.$$

Es ist mir bisher nicht gelungen, die Einwirkung der Salpetersäure auf Oxyphenylessigsäure so zu regeln, dass nur ein Wasserstoffatom der letzteren durch den Salpetersäurerest ersetzt wird. Um Mononitrooxyphenylessigsäure zu gewinnen, habe ich Nitrophenolnatron, und zwar zuvörderst das aus mit Wasserdämpfen flüchtigem Nitrophenol entstehende, der Einwirkung von monochloressigsaurem Natron ausgesetzt. Das Produkt ist eine bei 153° schmelzende, starke, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Säure von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_5 = CH_2(C_6H_4NO_2O)COOH$.

Ueber diese Körper, sowie namentlich über das Verhalten der Oxyphenylessigsäure gegen Brom und gegen salpetrige Säure hoffe ich bald ausführlicher berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im December 1878.

Ueber die Pyromekonsäure;

von

Dr. H. Ost.

(Vorläufige Mittheilung.)

In Besitz grosser Mengen Mekonsäure, welche ich der Güte der Herren P. S. Smith und G. Delitsch in Edinburgh verdanke, habe ich eine Untersuchung der noch wenig bekannten Pyromekonsäure begonnen. Diese aus der Mekonsäure durch Abgabe von zwei Molekülen Kohlensäure entstandene, mit der Brenzschleimsäure isomere Verbindung, $C_5H_4O_3$, ist eine sehr schwache einbasische Säure. Ausser

den neutralen Salzen: $C_5H_3O_2.OM$ liefert sie noch saure ($C_5H_3O_2.OM + C_5H_3O_2.OH$), welche leicht ein Molekül freie Pyromekonsäure abspalten. Beide Reihen der gut krystallisirenden Salze reagiren alkalisch.

Mit Salzsäuregas giebt Pyromekonsäure in ätherischer Lösung eine Doppelverbindung: $C_5H_4O_3 + HCl$, mit Schwefelsäure zwei solche: $C_5H_4O_3 + SO_4H_2$ und $2C_5H_4O_3 + SO_4H_2$, Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile zerfallen.

Salpetersäurehydrat verwandelt die in Eisessig gelöste Pyromekonsääre in Nitropyromekonsäure $C_5{}^{H_2}_{NO_2}O_2.OH$, eine schön krystallisirende einbasische Säure, welche nur neutrale Salze bildet. Durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus ohne Schwierigkeit salzsaure Amidopyromekonsäure: $C_5{}^{H_2}_{NH_2}O_2.OH.HCl + H_2O$, welche in Wasser leicht löslich ist und in grossen farblosen Prismen krystallisirt. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich die freie Basis in langen Nadeln ab.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure salpetrige Säure, so fällt eine citrongelbe krystallinische Verbindung $C_{10}H_7NO_7$ nieder, welche wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Nitrosopyromekonsäure mit Pyromekonsäure ist: $\left(C_5{}^{H_2}_{NO}O_2.OH + C_5H_3O_2.OH\right)$. Durch längeres Einleiten von salpetriger Säure geht sie in die schon erwähnte Nitroverbindung über.

Die sehr unbeständige Nitrosoverbindung nimmt in Berührung mit Wasser, glatter unter gleichzeitiger Mitwirkung von schwefliger Säure, zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in die sehr schön krystallisirende Doppelverbindung $\left(C_5{}^{H_4}_{NO}O_2.OH + C_5H_3O_2.OH\right)$, welcher das eine Molekül Pyromekonsäure durch Kochen mit Chloroform leicht entzogen werden kann. Die resultirende Hydronitroso-

pyromekonsäure $C_5\overset{H_4}{\underset{NO}{}}O_3.OH$ ist eine ziemlich starke einbasische Säure, zersetzt kohlensaure Salze, bildet aber auch, wie die Pyromekonsäure, neben den neutralen noch saure Salze. Löst man Hydronitrosopyromekonsäure in concentrirter Salzsäure, so krystallisirt die salzsaure Verbindung $C_5\overset{H_4}{\underset{NO}{}}O_3.OH.HCl$ aus, die durch Wasser sofort zersetzt wird. Ganz ebenso verhält sie sich gegen Jodwasserstoff.

Die Hydronitrosopyromekonsäure ist ausserordentlich leicht oxydirbar; sie scheidet aus salpetersaurem Silber sofort metallisches Silber ab, ohne Zusatz von Ammoniak und schon in der Kälte. Krystallisirende Oxydationsprodukte habe ich bisher weder mit Silberlösung, noch auf andere Weise erhalten. Durch Reduction giebt sie eine schwer lösliche Amidoverbindung.

Die Pyromekonsäure, so wie alle bis jetzt untersuchten Abkömmlinge derselben sind gegen Alkalien und Basen überhaupt äusserst unbeständig; der geringste Ueberschuss Alkali zu einem neutralen Salz hinzugefügt, bewirkt schon in der Kälte rasch Zersetzung, wobei grosse Mengen Ameisensäure entstehen. Salpetersäure liefert unter stürmischer Gasentwicklung neben anderen Gasen sehr viel Blausäure.

Die ausführliche Abhandlung wird binnen Kurzem in diesem Journal erscheinen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1879.

Ueber chromsaure und dichromsaure Salze;

von

Ludwig Schulerud.

Während die meisten Metalle mit der eigentlichen Chromsäure neutrale Salze bilden, kennt man nur eine geringe Anzahl Salze der Dichromsäure. Um über die Fähigkeit der letzteren, Salze zu bilden, Aufschluss zu gewinnen, unternahm ich vor einiger Zeit, auf Anregung des

Herrn Professor Kolbe, eine Untersuchung chromsaurer und dichromsaurer Salze, mit besonderer Berücksichtigung der letzteren. Wenn nun auch die Resultate dieser Untersuchung, die ich im Folgenden mittheilen will, keinen absoluten Beweis geben, so weisen sie doch unzweideutig darauf hin, dass nur die einwerthigen Metalle fähig sind, dichromsaure Salze zu bilden.

Die Metalle, deren Chromsäuresalze untersucht wurden, waren Barium, Blei, Quecksilber(oxydul), Silber, Thallium(oxydul) und Lithium. Die Salze wurden sämmtlich, mit Ausnahme der leicht löslichen des Lithiums, durch Fällung mit äquivalenten Mengen chromsauren und dichromsauren Kalis dargestellt; einzelne Modificationen sind an den entsprechenden Stellen angegeben.

Barytsalz.

In beiden Fällen, bei Anwendung von chromsaurem und dichromsaurem Kali, wurden identische Niederschläge erhalten, selbst wenn die Fällung mit dichromsaurem Kali in der sauren Lösung von Chlorbarium vorgenommen wurde. Nur im Aeusseren zeigte sich ein geringer Unterschied, indem der mittelst dichromsauren Kalis gefällte Niederschlag, besonders im feuchten Zustande, einen etwas dunkleren Farbenton besass. Die Indentität beider Salze ergiebt sich aus den Analysen.

1) Mit chromsaurem Kali erhalten:
1,0190 Grm. lieferten 0,9332 Grm. $Ba\,SO_4$ = 53,85 % Ba,
und 0,3046 „ $Cr_2\,O_3$ = 20,48 „ Cr.

2) Mit dichromsaurem Kali erhalten:
0,9665 Grm. lieferten 0,8780 Grm. $Ba\,SO_4$ = 53,41 % Ba,
und 0,2909 „ $Cr_2\,O_3$ = 20,62 „ Cr.

Die Formel $Ba\,CrO_4$ verlangt 54,11 % Ba und 20,62 % Cr.

Im Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, 2 Seite 1235, ist angegeben, dass sich aus einer Lösung von chromsaurem Baryt in Chromsäure beim Abdampfen ein krystallinisches dichromsaures Salz ausscheide. Die Darstellung dieses Salzes ist mir nicht gelungen; ich konnte überhaupt jene Beobachtung, dass sich chromsaurer Baryt in Chrom-

säurelösung löst, nicht bestätigen; selbst als ich überschüssige Chromsäure mit einer Lösung von Barythydrat versetzte, ging keine Spur Baryt in Lösung. Der Umstand, dass meine Chromsäurelösung nicht völlig schwefelsäurefrei war, konnte hierbei doch von keinem Einflusse sein, da die angewandte Menge Barythydrat natürlich mehr als hinreichend war, um die kleine Menge Schwefelsäure auszufällen.

Ebensowenig gelang mir die Darstellung des an demselben Orte, Seite 1240, beschriebenen krystallisirten dichromsauren Kalkes. Chromsaurer Kalk löst sich zwar verhältnissmässig leicht in überschüssiger Chromsäure; als ich aber diese Lösung, durch Abdampfen concentrirt, einige Zeit über Schwefelsäure hatte stehen lassen, schied sich eine Masse aus, welche augenscheinlich nur ein Gemenge von chromsaurem Kalk mit Chromsäure war.

Bleisalz.

Das Blei verhält sich dem Barium ganz analog; nur zeigte sich hier fast gar kein Unterschied in der Farbe der auf verschiedene Weise gewonnenen Niederschläge.

1) Mit chromsaurem Kali gewonnen:
1,0618 Grm. gaben 0,9936 Grm. $PbSO_4$ = 63,92 % Pb.

2) Mit dichromsaurem Kali gewonnen:
1,0968 Grm. gaben 1,0255 Grm. $PbSO_4$ = 63,88 % Pb.

Die Formel $PbCrO_4$ verlangt 64,05 % Pb.

Quecksilbersalz.

In Betreff dieses Metalls und des Silbers wurden nur die mit dichromsaurem Kali gefällten Niederschläge untersucht.

Eine Lösung von dichromsaurem Kali wurde mit der für die Bildung eines etwaigen dichromsauren Salzes berechneten Menge salpetersauren Quecksilberoxyduls versetzt; dabei blieb aber viel Chromsäure in Lösung, und die Fällung war erst vollständig, nachdem noch eine gleiche Menge Quecksilbersalz zugefügt war. Wie demnach zu erwarten war, erwies die Analyse die Zusammensetzung des chromsauren Quecksilberoxyduls.

3,3895 Grm. gaben 0,4972 Grm. Cr_2O_3 = 10,05 % Cr.
Die Formel Hg_2CrO_4 verlangt 10,11 % Cr.

Silbersalze.

Beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit einer Lösung von dichromsaurem Kali scheidet sich ein dunkelrothes krystallinisches Pulver, dichromsaures Silber, aus. Nimmt man die Fällung in heisser und stark saurer Lösung vor, so erhält man wohl ausgebildete rothe Kryställchen. Heisses Wasser entzieht dem Salze Chromsäure unter Zurücklassung von chromsaurem Silber.

1,0688 Grm. lieferten 0,7066 Grm. AgCl = 49,76 % Ag.
Die Formel $Ag_2Cr_2O_7$ verlangt 49,95 % Ag.
Dasselbe Salz, mit heissem Wasser gewaschen:
1,1628 Grm. lieferten 0,9722 Grm. AgCl = 62,93 % Ag.
Die Formel Ag_2CrO_4 verlangt 65,02 % Ag.

Thalliumsalze.

Eine Lösung von kohlensaurem Thallium giebt mit chromsaurem Kali einen hellgelben Niederschlag von chromsaurem Thallium; fällt man mit dichromsaurem Kali, so hat der Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung, je nachdem die Lösungen neutral oder sauer sind. Aus neutraler Lösung scheidet sich nämlich ein Gemenge von chromsaurem und dichromsaurem Thallium aus, aus saurer Lösung ausschliesslich dichromsaures Salz mit orangegelber Farbe.

1) Mit chromsaurem Kali dargestellt:
1,0146 Grm. gaben 1,2808 Grm. TlJ = 77,80 % Tl.
Die Formel Tl_2CrO_4 verlangt 77,83 % Tl.

2a) Mit dichromsaurem Kali in neutraler Lösung gefällt:
1,0233 Grm. gaben 1,2158 Grm. TlJ = 73,22 % Tl.
1,0060 Grm. gaben 1,2078 Grm. TlJ = 74,00 % Tl.

2b) Mit dichromsaurem Kali in saurer Lösung gefällt:
1,0929 Grm. gaben 1,1564 Grm. TlJ = 65,21 % Tl.
Die Formel $Tl_2Cr_2O_7$ verlangt 65,34 % Tl.

Lithiumsalze.

Dieses Metall bildet mit der Chromsäure und Dichromsäure sehr schöne krystallisirte Salze. Sie werden in der

Weise erhalten, dass man in Chromsäurelösung die berechneten Mengen kohlensaures Lithion einträgt, die Lösungen durch Abdampfen concentrirt und längere Zeit über Schwefelsäure stehen lässt. Nur in dieser Weise erhält man ausgebildete Krystalle; dampft man nämlich ein, bis sich Salz auszuscheiden anfängt, so bekommt man Massen, welche zur Analyse unbrauchbar sind.

Diese Salze, die wohl weniger bekannt sind (Angaben über das dichromsaure Lithion habe ich gar nicht gefunden), will ich etwas genauer beschreiben

Das chromsaure Lithion krystallisirt in gelben, durchscheinenden Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, die zerrieben ein rein gelbes Pulver geben; es zerfliesst leicht und verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 130°; in höherer Temperatur schmilzt es ohne Zersetzung.

Das dichromsaure Lithion, welches gleichfalls mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt, bildet harte, fast schwarze, dicke Tafeln, die sich zu grösseren Krusten an einander lagern; an den Kanten sind sie roth durchscheinend; das Pulver derselben ist orangefarbig. Dieses Salz ist auch zerfliesslich und verliert das Krystallwasser ebenfalls vollständig erst bei 130°; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Abgabe von Sauerstoff.

In Betreff der Analyse des chromsauren Lithions muss ich bemerken, dass es durch etwas anhängendes kohlensaures Lithion verunreinigt war, und dass aus dem Grunde der Gehalt an Chromsäure und Wasser herabgedrückt wurde; ein Zweifel über die Zusammensetzung kann wohl kaum vorhanden sein.

1) Chromsaures Lithion:

0,9951 Grm. gaben 0,4472 Cr_2O_3 = 68,54 % CrO_4.
1,6210 „ „ 0,3453 H_2O = 21,30 % H_2O.

Die Formel $Li_2CrO_4 + 2$ aq verlangt 69,92 % CrO_4 und 21,66 % H_2O.

2) Dichromsaures Lithion:

0,9772 Grm. gaben 0,5557 Grm. Cr_2O_3 = 80,75 % Cr_2O_7.
0,9772 „ „ 0,4184 „ Li_2SO_4 = 5,45 % Li.
3,1347 „ „ 0,4235 „ H_2O = 13,51 % H_2O.

Die Formel $Li_2Cr_2O_7 + 2$ aq verlangt:

81,23 % Cr_2O_7, 5,26 % Li und 13,51 % H_2O.

Die Existenz dieses dichromsauren Salzes kann als Beweis für die Einwerthigkeit des Lithiums gelten, wenn man den Satz zulässt, dass die Dichromsäure nur mit einwerthigen Metallen Salze bildet.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1879.

Ueber die Einwirkung von Trimethylamin auf Schwefelkohlenstoff;

von

A. Bleunard.

(Auszug aus Compt. rend. 87, 1040.)

Durch die Untersuchungen A. W. Hofmann's kennt man das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu primären und auch secundären Aminen. Von Methylamin z. B. vereinigen sich direct 2 Moleküle mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zu methylsulfocarbaminsaurem Methylamin: $2\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + CS_2 = CS\begin{matrix}NHCH_3\\SNH_3(CH_3)\end{matrix}$. Ein analoges Verhalten zeigt das Dimethylamin. — A. Bleunard hat die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine tertiäre Base, das Trimethylamin, studirt und ist dabei zu überraschenden Resultaten gekommen.

Das zur Untersuchung dienende Trimethylamin, welches aus Rübenmelasse gewonnen wurde, zeigte den Siedepunkt 9° bis 10°; sein specifisches Gewicht betrug 0,673 bei 0°. Lässt man Schwefelkohlenstoff in abgekühltes Trimethylamin tropfen, so erfolgt die Vereinigung beider so energisch unter starker Wärmeentwickelung, dass ein Theil des Trimethylamins herausgeschleudert, und die neue Verbindung zum Theil zersetzt wird. — Leicht gewinnt man die letztere durch Einleiten von Trimethylamingas in eine Lösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol.

Man unterbricht die Operation, wenn eine mit der Lösung benetzte Glasplatte sich sofort mit Krystallen bedeckt. Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung aus, und zwar bei Anwendung von gleichen Vol. Schwefelkohlenstoff und Alkohol in feinen weissen Nadeln; ist mehr Alkohol vorhanden, so sind die Krystalle voluminöser, zeigen aber immer dieselben orthorhombischen Formen.

Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel: $CS_2 . (CH_3)_3 N$.[1] Die Verbindung ist also durch Vereinigung gleicher Moleküle Schwefelkohlenstoff und Trimethylamin entstanden. Sie schmilzt gegen 125° unter partieller Zersetzung, ist in Weingeist und in Chloroform leicht, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff kaum löslich. Wasser löst die Verbindung unter Zersetzung. — Sie ist gegen Temperaturerhöhung sehr empfindlich und zerfällt in der Wärme vollständig in ihre beiden Componenten, Schwefelkohlenstoff und Trimethylamin. — Auch durch Zutritt von Luft erleiden die Krystalle Zersetzung.

Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens ist die Verbindung dadurch ausgezeichnet, dass sie sich mit Mineralsäuren zu Salzen vereinigt. Durch Zusammenbringen gleicher Moleküle verdünnter Salzsäure und jener Verbindung erhält man eine neutrale Lösung, welche das Salz: $CS_2 . (CH_3)_3 N . HCl$ enthält. Setzt man dazu $1/2$ Mol. Salzsäure, so entsteht eine neue salzartige Verbindung: $[CS_2 (CH_3)_3 N]_2 . 3 HCl$. — Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen ähnliche Verbindungen. Mit Phosphorsäure bildet Schwefelkohlenstoff-Trimethylamin ein Salz von der Zusammensetzung: $[CS_2 (CH_3)_3 N]_2 PO O_3 H_3$.

Concentrirte Mineralsäuren zersetzen Schwefelkohlenstoff-Trimethylamin, indem sie sich mit Trimethylamin vereinigen, den Schwefelkohlenstoff aber in Freiheit setzen. — Alkalien zerlegen ebenfalls die Verbindung unter Ent-

[1] A. Bleunard gebraucht die alten Atomgewichte C = 6, S = 16 und giebt der Verbindung die Zusammensetzung: $C_2 S_4 . (C_2 H_3)_3 N$; er nennt sie „sulfocarbamate de trimethylamine“.

wickelung von Trimethylamin. — Chlor und Brom liefern damit eigenthümliche Verbindungen. Endlich vereinigt sich Schwefelkohlenstoff-Trimethylamin mit vielen Salzen, z. B. mit 1 Mol. Quecksilberchlorid, zu Doppelverbindungen.

Die bisherigen Angaben über das Verhalten des Schwefelkohlenstoff-Trimethylamins genügen noch nicht, eine bestimmte Ansicht über dessen chemische Constitution zu begründen; man hat wohl den Körper vorläufig als eine sogen. Molecularverbindung aufzufassen.

Ueber den Nachweis von Salicylsäure im Biere;

von

Prof. M. Blas.

(Aus dem Bulletin de l'Acad. royale de medecine de Belgique Bd. 12, No. 9.)

Nach den zahlreichen, in Deutschland, Frankreich, England und Belgien ausgeführten Versuchen ist man darin übereingekommen, dass die Salicylsäure, wenn davon 0,1 bis 0,2 Grm. einem Liter Bier zugesetzt wird, dasselbe vor schädlicher Nachgährung bewahrt, ohne dessen Geschmack und Aussehen im Geringsten zu verändern.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um zu erkennen, in wie weit die Salicylsäure in die Praxis der Brauereien Eingang gefunden habe; die Untersuchung hat sich lediglich auf Biere erstreckt, welche in Belgien bereitet waren.

Zum Nachweis geringer Mengen Salicylsäure in Bier hat Blas verschiedene Methoden eingeschlagen, welche alle darin übereinkommen, dass die Gegenwart der Säure an ihrem Verhalten zu Eisenchlorid erkannt wird. Das zu prüfende Bier wurde entweder direct mit diesem Reagens versetzt, oder zuvor mit Bleiessig gefällt, und das gelöste Bleisalz durch Schwefelsäure entfernt, oder mit Aether geschüt-

telt, und die ätherische Lösung auf Salicylsäure untersucht. Auch durch Behandeln des Bieres mit wenig Thierkohle, von welcher die Salicylsäure festgehalten wird, und Auslaugen derselben mit Alkohol versuchte man den Nachweis der Salicylsäure. Es hat sich dabei ergeben, dass die letztere nur dann mit Sicherheit aufgefunden wird, wenn ihre Menge 0,075 bis 0,1 Grm. pro Liter Bier beträgt. Bei dunkel gefärbten Bieren ist diese Grenze sogar zu niedrig.

Viel einfacher und sicherer gestaltet sich der Nachweis der Salicylsäure, wenn man nach dem Genuss des zu prüfenden Bieres den Harn darauf untersucht. In der That sind nach Verlauf einiger Stunden 50—60 pCt. der genossenen Salicylsäure in dem Urin aufzufinden. Dazu kommt der günstige Umstand, dass ausserordentlich geringe Mengen der Säure, nämlich 1 Thl. in 80000 Thln. Harn oder 0,0012 pCt. durch Eisenchlorid nachweisbar sind. Die Empfindlichkeit der Reaction ist nahezu 5mal so gross, als bei directer Prüfung des Bieres.

Es gelingt nach Blas, Salicylsäure, auch wenn man davon nur 0,025 Grm. in Bier genossen hat, mit Sicherheit nachzuweisen. Zweckmässig ist, den vor dem Genuss des Bieres gelassenen Urin mit Eisenchlorid zu prüfen, da zufällig darin enthaltenes Phenol oder ein Rhodansalz, welche beide aber nur ausnahmsweise vorkommen, eine ähnliche Färbung, wie Salicylsäure, veranlassen könnten. — Von dem, am besten etwa 3 Stunden nach dem Genuss des Bieres, aufgesammelten Urin werden 20 Ccm. mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, welches zunächst einen gelblich-weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisen erzeugt. Derselbe hindert nicht die Beobachtung der Salicylsäurereaction; nach Ausfällen der phosphorsauren Salze genügt ein Tropfen Eisenchlorid, um die intensiv violette Färbung hervorzurufen.

Folgende Versuche sollten die Genauigkeit dieser Methode des Nachweises von Salicylsäure zeigen:

1) Zu 1 Liter Bier wurde 0,1 Grm. Salicylsäure gesetzt; in dem 2 Stunden, 5 Stunden und 10 Stunden nach dem Genuss des Bieres gesammelten Harn liess sich ganz scharf

Salicylsäure nachweisen; die reichlichste Menge war in der zweiten Portion enthalten.

2) Der vorige Versuch wurde wiederholt mit 1 Liter Bier, welcher 0,05 Grm., und 1 Liter, welcher 0,025 Grm. Salicylsäure enthielt. In beiden Fällen war es leicht, in dem Urin die Gegenwart von Salicylsäure sicher nachzuweisen.

Nach zahlreichen Versuchen muss man leichten Bieren, um sie zu conserviren, mindestens 0,05 Grm. Salicylsäure auf den Liter zusetzen; bei schwereren Bieren ist dieser Zusatz bis auf 0,2 Grm. zu steigern und muss sogar noch erhöht werden, wenn ein Bier längere Zeit in der heissen Jahreszeit aufbewahrt werden soll. Wie sich aus obigen Versuchen ergiebt, so kann man also in höchst einfacher Weise jedes Bier auf einen etwaigen Gehalt an Salicylsäure prüfen.

Blas hat in dieser Richtung verschiedene belgische Biere untersucht und gefunden, dass mehrere Brauereien in Löwen, Charleroi und Brüssel theils regelmässig, theils nur in der warmen Jahreszeit ihren Bieren Salicylsäure zusetzen, und zwar etwa 0,1 Grm. pro Liter.

Blas erörtert noch die Frage, ob diese im Biere genossene Menge Salicylsäure der Gesundheit schädlich sein könne; er verneint, gestützt auf Versuche, welche er an sich selbst und mit Anderen vornahm, entschieden diese Frage.

Dass der Zusatz von Salicylsäure zum Biere nicht als Verfälschung desselben angesehen werden dürfe, begründet Blas folgendermaassen: Die Salicylsäure ist nicht im Stande, irgend einen integrirenden Bestandtheil des Bieres, wie Hopfen oder Malz, zu ersetzen; sie stört in keinerlei Weise das Gleichgewicht zwischen den constituirenden Gemengtheilen des Bieres; sie wirkt ausschliesslich als Präservativ gleich der schwefligen Säure oder dem schwefligsauren Kalk, welche zu diesem Zwecke immer ausgedehntere Anwendung finden.

Eine Ueberschreitung der oben angegebenen Mengen Salicylsäure seitens der Bierbrauer ist nicht zu befürchten, weil das Bier dann einen Nachgeschmack haben und zu theuer werden würde. Auch käme durch ein Uebermaass von Salicylsäure die langsame alkoholische Gährung des

Bieres in's Stocken, durch welche dasselbe moussirend und wohlschmeckend wird.

Es ist selbstverständlich, dass nur die völlig reine Salicylsäure, deren alkoholische Lösung einen weissen Rückstand hinterlässt, und welche, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, diese nicht färbt, zur Conservirung von Bier angewendet werden darf.

Ueber die Existenz und Bildungsweise des Nickeloxyduloxyds;

von

H. Baubigny.

(Auszug aus Compt. rend. 87, 1082.)

Das dem Magneteisenerz, $FeO . Fe_2O_3$, und dem damit isomorphen Kobaltoxyduloxyd, $CoO . Co_2O_3$, entsprechende Nickeloxyduloxyd ist bislang nicht bekannt gewesen. Nach den Untersuchungen von Baubigny bildet sich das letztere unter verschiedenen Bedingungen, seine Entstehung ist aber stets von gewissen Temperaturen abhängig. Dem Umstande, dass das Nickeloxyduloxyd nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen entstehen kann, ist zuzuschreiben, dass es bis dahin unbekannt blieb.

Erhitzt man Nickelchlorür (welches bei 100° 2 Mol. Wasser enthält: $NiCl_2 + 2H_2O$) in einem Strom trocknen Sauerstoffs auf 350°, so ist erst nach Verlauf einiger Stunden eine geringe Veränderung zu beobachten, indem an der Oberfläche des Chlorürs eine Schwärzung eintritt, ohne dass sein Gewicht merklich abnähme. — Steigert man aber die Temperatur auf 440°, so erfolgt eine ziemlich glatte Reaction: unter Entwickelung von Chlor geht das Chlorür in das Nickeloxyduloxyd über.

Noch schneller vollzieht sich diese Umwandlung, wenn feuchter Sauerstoff bei 440° auf Nickelchlorür einwirkt. Hierbei tritt ausser Chlor noch Chlorwasserstoff aus. Nach

einigen Stunden ist alles Nickelchlorür in einen grauen, metallisch aussehenden Körper umgewandelt, welcher, in Wasser ganz unlöslich, aus mikroskopischen Oktaëdern besteht.

Dieses Produkt ist das reine Nickeloxyduloxyd, welches keine Spur Chlor mehr enthält; es löst sich schwer in heisser Salzsäure unter Entwickelung von Chlor, verhält sich also wie ein Superoxyd. Oberhalb der Bildungstemperatur 440° giebt dasselbe Sauerstoff ab und geht in Nickeloxydul, NiO, über; der gefundene Gewichtsverlust = 6,6 pCt. stimmt mit dem berechneten überein. — Das durch Glühen gewonnene Nickeloxydul ist direct nicht fähig, Sauerstoff aufzunehmen und damit das obige Oxyduloxyd zu liefern: ein Umstand, welcher bei der analytischen Bestimmung des Nickels in's Gewicht fällt.

Erhitzt man dagegen metallisches Nickel, welches durch Reduction des Oxyduls zu gewinnen ist, im Sauerstoffstrom bei 440°, so resultirt das Nickeloxyduloxyd. — Es verdient noch bemerkt zu werden, dass dasselbe aller magnetischen Eigenschaften baar ist.

Untersuchungen über neue Elemente;

von

M. Delafontaine.[1]

In einer Abhandlung weist Delafontaine die Ansprüche von Lawrence Smith zurück, welcher in einem amerikanischen Mineral, dem Samarskit, das Oxyd eines neuen Elementes, des von ihm Mosandrum genannten Metalls, entdeckt zu haben glaubt. Delafontaine hat nämlich kürzlich[2]) den Nachweis geliefert, dass in demselben Mineral das lange Zeit angezweifelte Element Terbium, und zwar als Oxyd und Begleiter der Ytter- und Erbinerde enthalten ist. Terbium und Mosandrum sind nach Delafontaine absolut identisch.

In dem Samarskit sind nach Letzterem noch zwei neue, bislang übersehene Elemente neben den oben genannten vorhanden; dieselben werden von dem Entdecker Philippium

1) Auszug aus Compt. rend. 87, 559, 600 und 633.
2) Arch. sc. phys. nat. März 1878.

und Decipium[1]) genannt. Die Symbole für beide sind Pp und Dp.

Das Philippiumoxyd lässt sich von seinen Begleitern, namentlich der Ytter- und Terbinerde, nur schwierig vollständig trennen; die genaue Methode, jene Körper zu isoliren, ist nicht beschrieben. Die Salze des Philippiums unterscheiden sich mehr oder weniger von denen des Yttriums, Erbiums und Terbiums. Die concentrirten Lösungen der ersteren zeigen bei spectroskopischer Untersuchung einen ausgezeichneten Absorptionsstreifen im Indigblau, welcher den übrigen Salzlösungen fehlt. Andere, sehr schwache Absorptionsstreifen sind wohl weniger den Salzen des Philippiums eigen, als auf Verunreinigungen der letzteren mit denen des Yttriums zurückzuführen.

Eine sichere Atomgewichtsbestimmung des Philippiums fehlt begreiflicherweise noch. Delafontaine giebt an, der Werth für Pp liege zwischen 90 und 95, falls das Oxyd als aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt angenommen werde.

Das zweite Element, Decipium, scheint sich hinsichtlich der Eigenschaften seiner Verbindungen den Metallen der Cergruppe anzuschliessen. Seine vollständige Trennung von Didym ist noch nicht gelungen.

Die Lösungen von Decipiumsalzen zeigen im Spectroskop mehrere Absorptionsstreifen. — Als Atomgewicht des Decipiums giebt Delafontaine mit einiger Reserve die Zahl 106 an, die Zusammensetzung des Oxyds = DpO vorausgesetzt.

Trotz der grossen Unsicherheit, welche allen solchen Atomgewichtsbestimmungen anhaftet, glaubt Delafontaine auf gewisse Regelmässigkeiten der Atomgewichtszahlen hinweisen zu sollen. Die Differenzen zwischen letzteren sind nach Delafontaine einfache Multipla von 8.

Dass noch keine Aussicht auf Vereinfachung der zahlreichen zu der Cer- und Yttriumgruppe gehörenden Elemente vorhanden ist, ergiebt sich daraus, dass nach den Untersuchungen von Delafontaine das als Element angesprochene Didym kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge von mindestens 2 Grundstoffen ist. Doch fehlt für eine solche Annahme noch der sichere Beweis.

---

[1]) Das erstere hat seine Bezeichnung nach dem Vornamen des Herrn Plantamour in Genf erhalten; Decipium soll wohl durch seine Ableitung von „decipere“ daran erinnern, dass eine Täuschung möglicherweise nicht ausgeschlossen ist. E. v. M.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

II. Ueber die Bromopurpureokobaltsalze.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die aus dem sog. Purpureokobaltchlorid abgeleiteten Verbindungen als Chloropurpureokobaltsalze beschrieben. Denselben ganz analog verhalten sich die hier zu beschreibenden Bromoverbindungen, von welchen gar keine früher bekannt ist. Ich fange mit dem Salz an, welches zum Ausgangspunkt der ganzen Reihe gedient hat, nämlich das Bromopurpureokobaltbromid, und lasse dann die Beschreibung der übrigen folgen. Die ausserordentliche Analogie mit der Chlororeihe lässt es als ganz unzweifelhaft erscheinen, dass auch in den Bromoverbindungen 2 Atome Brom als radical auftreten, obwohl dieselben für Silbersalze leichter zugänglich sind, als die entsprechenden Chloratome in der Chlororeihe. So ist ja aber fast immer das Verhältniss zwischen radicalem Chlor und Brom.

Bromopurpureokobaltbromid.

$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . Br_4$.

1) Das Salz kann dem Chloropurpureokobaltchlorid ganz ähnlich dargestellt werden, indem man kohlensaures Kobaltoxydul in sehr überschüssiger Bromwasserstoffsäure auflöst, von etwa vorhandenem Kobaltoxydhydrat abfiltrirt und das Filtrat stark mit Ammoniak übersättigt. Ohne Rücksicht auf das sich hierbei abscheidende blassrothe, aus Oktaëdern bestehende Krystallpulver (aller Wahrscheinlichkeit nach von $6 NH_3$, $CoBr_2$)[2]), welches sehr schwer löslich in Ammoniak erscheint, leitet man Luft durch die Flüssigkeit, bis dieselbe

---

1) Dies. Journ. [2] 18, 209.

2) Vergl. über die analoge Chlorverbindung, Gmelin-Kraut III, S. 477.

kirschroth geworden ist und das blassrothe Krystallpulver sich grossentheils gelöst hat. Dann wird filtrirt. Der ungelöste Rückstand von blassrothem Krystallpulver, Kobaltoxydhydrat, Kobaltoxybromidammoniak u. m. a. wird in Bromwasserstoffsäure gelöst und bei der nächsten Darstellung mitgenommen. Das oxydirte Filtrat aber wird mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt und dann, ohne Rücksicht auf sich zuweilen abscheidendes Roseokobaltbromid, ein paar Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich fast alles vorhandene (oder richtiger bei dem Erhitzen gebildete) Bromopurpureobromid abscheidet. Die Flüssigkeit wird noch heiss abfiltrirt. Sie enthält Luteokobaltbromid, das sich grossentheils beim Erkalten abscheidet, aber sehr wenig Bromopurpureobromid.[1]) Das Bromobromid wird auf dem Filtrum mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein blauviolett erscheint, dann mit Weingeist von 90° T. Das so erhaltene, als blauviolettes Krystallpulver erscheinende Bromopurpureobromid ist fast chemisch rein und zu den meisten Zwecken verwendbar. Es lässt sich aber reinigen beim Einfliessenlassen der kalt gesättigten Lösung in verdünnte Bromwasserstoffsäure (1 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure + 2 Vol. Wasser), wo es sich vollständig abscheidet. oder durch Auflösen auf dem Filtrum in fast siedendem, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser, Einfiltriren der Lösung in eiskalte conc. Bromwasserstoffsäure, Erhitzen des Niederschlags mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und dann säurefrei mit Weingeist von 90° T. Auch lässt sich das Salz aus heissem Wasser umkrystallisiren, worüber weiteres unten.

---

[1]) Das Filtrat vom Luteobromid enthält grosse Mengen Bromammonium, etwas Luteobromid u. a. m. Es wird zum Trocknen verdampft und dann mit 1 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser destillirt, wo conc. Bromwasserstoffsäure, welche nur leicht zu beseitigende Spuren von Schwefelsäure enthält, übergeht. Anfangs ist dieselbe durch Brom ein wenig gefärbt, wird aber sehr bald farblos. Sie wird vortheilhaft zu späteren Darstellungen verwendet. So habe ich mehrere Kgrm. conc. Bromwasserstoffsäure gewonnen.

Schneller wird das Bromobromid auf zwei andere Weisen erhalten. So kann man 2) gewöhnliches Roseokobaltsulfat[1]) in heissem Wasser unter Zusatz von ein wenig Bromwasserstoffsäure auflösen, die Lösung mit 1 bis 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure versetzen und das Ganze auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzen, wo sich fast alles Kobalt als Bromopurpureokobaltchlorid abscheidet. Dasselbe ist nach Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (1:2) dann einige Mal mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist, schwefelsäurefrei. Noch besser löst man das Roseosulfat in Ammoniak, das es sehr reichlich aufnimmt, und kocht mit sehr überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Oder man kann 3) das Chloropurpureochlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd und etwas kaltem Wasser zersetzen. Hierbei erhält man ein Filtrat, das hauptsächlich Roseokobalthydrat[2]) enthält, und welches mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt und erhitzt wird. Das abgeschiedene Bromobromid ist wie das aus Roseosulfat dargestellte zu reinigen.

Das Bromopurpureobromid bildet ein blauviolettes Krystallpulver von mikroskopischen Oktaëdern. Die Oktaëder zeigen Dichroismus: ‖ der Oktaëderaxe violett, + gelblichroth. Aus heissem, mit ein wenig Bromwasserstoff angesäuertem Wasser lässt es sich umkrystallisiren und tritt dann in grösseren, dunkelvioletten, fast schwarzen Oktaëdern auf. Dabei ist so zu verfahren, dass man das heisse angesäuerte Wasser auf das auf einem Filtrum befindliche Bromid giesst, weil das Salz so möglichst kurze Zeit dem zersetzenden Einfluss des heissen Wassers ausgesetzt bleibt. Auch die schwach saure Lösung wird nämlich noch weit leichter als die des Chlorochlorids durch Erhitzen unter Bil-

[1]) D. h. das gewöhnliche Salz, welches sich nach Gibbs (Amer. Acad. Proc. **11**, 12; 1876) in etwa 58 Th. Wasser von 27° löst, womit meine Löslichkeitsbestimmungen fast ganz genau übereinstimmen.

[2]) Dasselbe enthält zwar ein wenig Chlor; jedoch ist das erhaltene Bromobromid (s. die dritte Analyse desselben) chlorfrei oder enthält doch so wenig Chlor, dass es bei der quantitativen Analyse nicht erkennbar ist. Selbst aus einer Roseochloridlösung erhält man beim starken Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure, und indem man übrigens wie oben verfährt, ein chlorfreies Bromobromid.

dung von Roseosalz zersetzt. Ueber diesen merkwürdigen, bisher gar nicht beachteten Uebergang von Purpureo- in Roseosalze, welcher zu nicht unerheblichen Fehlschlüssen Veranlassung gewesen ist, werde ich aber später eingehend berichten. Hier will ich nur hervorheben, dass es aus diesem Grunde nothwendig ist, zur Darstellung der Bromo- wie der Chloropurpureosalze[1]) durch Doppelzersetzung mit kalten oder doch nur mit schwach erwärmten Lösungen zu operiren. — Das spec. Gewicht des Salzes mit dem des Wassers bei 4° = 1 ist bei 17,8° 2,483. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur schwache Spuren hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen, bei Weitem nicht zum Glühen, schmilzt die Verbindung zu einer blauen Masse unter 24,3 Proc. Gewichtsverlust, wenn nur eben bis zum Schmelzen erhitzt wurde, wahrscheinlich unter folgender Zersetzung:

$$Br_2 . [Co_2, 10NH_3] . Br_4 = 2 (4NH_3, CoBr_2) + N + NH_4Br + HBr + H.$$

(Berechneter Gewichtsverlust = 25,26 Proc.)[2])

Die Analyse des Bromobromids ergab folgende Resultate[3]):

0,5253 Grm. gaben 0,2132 Grm. $CoSO_4$.

0,4444 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6524 Grm. AgBr (= 62,46 Proc. Brom).

0,6130 Grm. (Darst. 3) gaben 0,8995 Grm. AgBr (= 62,46 Proc. Brom, welche in 0,687 Grm. AgCl verwandelt wurden (= 62,45 Proc. Brom).

0,5342 Grm. lieferten 84 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 755,3 Mm. und 13°.

Rechnung.		Gefunden. 1.	3.
10 N	18,23	18,39	—
2 Co	15,37	15,45	—
6 Br	62,50	62,47	62,46

Das Bromopurpureobromid löst sich weit schwieriger in Wasser als das Chlorochlorid, und zwar mit blauvioletter

---

1) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 219.

2) Vergl. Gmelin-Kraut III, S. 477.

3) Zur Analyse wurde dieses Salz so wie alle folgenden, wo nicht anders bemerkt ist, bei 100° getrocknet, wo die lufttrocknen wasserfreien Salze gewöhnlich eine Spur hygroskopischen Wassers verlieren.

Farbe. Bei 16° braucht es etwa 530 Thle. Wasser zur Lösung, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht.

34,925 Grm. der bei 16,5° gesättigten Lösung verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 6,15 Ccm. $^1/_{10}$ normale Lösung von Silbernitrat; 1 Thl. Salz löst sich in 526 Thln. Wasser.

33,329 Grm. der bei 15,8° gesättigten Lösung wurden mit Bromwasserstoffsäure gefällt; das niedergeschlagene, mit Weingeist gewaschene und bei 100° getrocknete Bromobromid wog 0,0624 Grm.; 1 Thl. braucht 533 Thle. Wasser zur Lösung.

In Weingeist, Bromammonium- und Bromkaliumlösung ist das Salz unlöslich, so auch in wässrigem Bromwasserstoff, und zwar scheidet schon $^1/_2$ Vol. verdünnter Bromwasserstoffsäure das Salz sofort und vollständig aus der wässrigen Lösung ab. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Behandelt man dagegen das Salz mit kalter verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser, so erhält man eine erheblich concentrirtere Lösung, mit welcher sich verschiedene Reactionen beobachten lassen (so z. B. die unten erwähnte wichtige mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure), welche die wässrige Bromobromidlösung wegen zu grosser Verdünnung nicht zeigen. Die kalt und frisch bereitete wässrige Lösung des Bromobromids zeigte folgendes Verhalten gegen verschiedene Reagentien.

1 Vol. schwache Salpetersäure (aus 1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser bereitet) scheidet sofort ausgezeichnet schön violett gefärbtes, krystallinisches Bromonitrat ab. Die Fällung ist nach kurzem Stehen vollständig.

1 Vol. verdünnte Salzsäure (aus 1 Vol. Säure von 1,19 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser bereitet) fällt sofort und vollständig krystallinisches Bromochlorid, etwas röthlicher violett als das Bromobromid.

Beim Schütteln mit festem Jodkalium scheidet sich alles Kobalt aus der Flüssigkeit als graubraunes Bromojodid, welches bei starker Vergrösserung ganz die Formen des Chloropurpureokobaltchlorids zeigt; jedoch treten seltener reine Oktaëder auf, gewöhnlich sind die Krystalle prismenähnlich ausgebildet. Auch 1 Vol. $^1/_4$ normale Jodkaliumlösung fällt sogleich, jedoch kaum vollständig.

Natriumquecksilberchlorid fällt einen reichlichen Niederschlag von lilafarbenen millimeterlangen Nadeln.

Kaliumquecksilberbromid giebt eine prachtvoll glänzende Fällung von helllilafarbenen, halbcentimeterlangen Nadeln, jedoch weniger vollständig als das vorhergehende Salz.

Kaliumquecksilberjodid fällt nicht, erst nach langem Stehen erscheinen spärliche braune Nadeln, mit rothen Jodquecksilberkrystallen gemischt.

Wasserstoffplatinchlorid erzeugt sofort einen graubraunen krystallinischen Niederschlag. Die Krystallaggregate sind denen des Chloropurpureokobaltplatinchlorids sehr ähnlich, jedoch weniger regelmässig ausgebildet. Die Fällung ist eine fast ganz vollständige. Die überstehende Flüssigkeit scheint keinen Bromplatinwasserstoff zu enthalten, so dass wahrscheinlich alles Brom in den Niederschlag eingeht.

Natriumplatinbromid giebt einen schön rothbraunen grosskrystallinischen Niederschlag von Bromopurpureokobaltplatinbromid.

Kaliumchromat fällt sofort braunes Bromopurpureokobaltchromat.

Giesst man die Bromidlösung in diphosphorpentamolybdänsaures Ammon, so löst sich der entstehende Niederschlag anfangs, scheidet sich aber bald als violette Kryställchen wieder aus.

Ueberschüssige Pikrinsäure fällt kleine schmutziggelbe Nadelsterne.

Ferrocyankalium und Schwefelammonium verhält sich wie gegen das Chloropurpureochlorid.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser geschüttelt, wird das Bromopurpureobromid sofort in Roseokobalthydrat verwandelt. Silbernitrat scheidet aus der Lösung des Bromobromids sehr bald, beim Erwärmen sofort, alles Brom als Bromsilber ab, und das Filtrat enthält Roseonitrat. Auch mit überschüssigem, frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser geschüttelt liefert das Salz ein völlig bromfreies alkalisches Filtrat, welches nur Roseokobaltcarbonat enthält. Mit sehr überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser geschüttelt verliert das Bromobromid dagegen nur

die 4 extraradicalen Bromatome, und das Filtrat enthält Bromopurpureochlorid.

Wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Bromobromids sind mehrere charakteristische Verbindungen der Reihe nicht unmittelbar aus demselben darzustellen. Die betreffenden Reactionen sollen daher bei dem Bromochlorid erwähnt werden.

Das wichtige Verhalten des Bromobromids gegen concentrirte Schwefelsäure wird bei dem Bromosulfate auseinandergesetzt.

Bromopurpureokobaltchlorid. $Br_2.[Co_2, 10NH_3].Cl_4$.

Aus der kalt bereiteten Lösung des Bromobromids schlägt, wie schon erwähnt, verdünnte Salzsäure das Bromochlorid als blauviolettes Krystallpulver nieder, das jedoch etwas röthlicher als das Bromobromid erscheint. Behandelt man das Bromobromid auf dem Filtrum mit Wasser von etwa 40° und lässt die Lösung in kalte stärkere Salzsäure einfiltriren, so wird etwas leichter dieselbe Verbindung erhalten. In beiden Fällen ist der Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist von 90° säurefrei zu waschen. Das Salz besteht aus mikroskopischen Oktaëdern, wesentlich von denselben optischen Eigenschaften wie das Bromobromid. Es lässt sich, wie letztere Verbindung, aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird dann in stecknadelkopfgrossen dunkelvioletten Oktaëdern erhalten. Das spec. Gewicht derselben (mit dem des Wassers von 4° als Einheit) ist bei 16,8° 2,095. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

0,5091 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,8209 Grm. Ag(Br, Cl), welche in 0,7448 Grm. AgCl verwandelt wurden.

0,5497 Grm. lieferten 0,239 Grm. $CoSO_4$.

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	20,00	20,06
2 Br	27,12	26,88
4 Cl	24,07	24,27

Das Salz löst sich ziemlich schwierig, jedoch viel leichter als das Bromobromid in kaltem Wasser. Die Lösung liefert

mit verdünnter Bromwasserstoffsäure sofort das Bromobromid. Dieses eigenthümliche Verhalten, dass die wässrige Lösung des Bromobromids mit Salzsäure das Bromochlorid und die Lösung des letzteren wieder mit Bromwasserstoffsäure das Bromobromid liefert, ist, wie es scheint, ein recht gewöhnliches in diesen Reihen (vergl. die Chloropurpureosalze) und vielleicht gewöhnlicher, als man allgemein annimmt. So ist der aus Chlorbariumlösung durch Salpetersäure abgeschiedene salpetersaure Baryt nach Waschen mit Salpetersäure absolut chlorfrei, und umgekehrt, das aus salpetersaurem Baryt durch Salzsäure gefällte Chlorbarium nach Waschen mit Salzsäure ganz salpetersäurefrei. — In verdünnter Salzsäure und in Weingeist ist das Bromochlorid ganz unlöslich.

Die wässrige Lösung giebt mehrere Reactionen, welche als charakteristisch für die Reihe bezeichnet werden müssen, aber welche die grosse Verdünnung der kalt bereiteten Bromobromidlösung nicht auszuführen gestatten. Dieselben Reactionen finden sich auch bei dem Bromonitrate wieder; da aber letzteres Salz etwas schwerlöslicher als das Bromochlorid erscheint, so treten sie nicht so schnell und vollständig ein.

Starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure liefert mit der kalt gesättigten und kalt bereiteten Lösung des Bromochlorids fast augenblicklich einen glänzenden violetten Niederschlag von Bromopurpureokobalt-Siliciumfluorid (s. u.).

Oxalsaures Ammoniumoxyd giebt beim Schütteln sofort violette Nadeln des Bromopurpureokobaltoxalats (s. u.). Die Fällung ist nach einigen Stunden vollständig, die überstehende Flüssigkeit farblos.

Ganz entsprechend verhält sich dithionsaures Natron.

Nach kurzem Stehen und besonders schnell beim Schütteln liefert dichromsaures Kali braune, mehrere Millimeter lange Nadeln, zuweilen rectangulär, noch häufiger aber schräg abgeschnitten. Bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit scheinen sie sich ähnlich wie das Chloropurpureodichromat [1]) zu verändern.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 235.

Kaliumquecksilberjodid scheidet nach einigem Stehen braune, glänzende, oftmals federförmige Nadelaggregate aus. Versetzt man die Bromochloridlösung zuerst mit etwas Jodkaliumlösung, dann mit Kaliumquecksilberjodid[1]), so setzen sich sehr allmählich einige grössere Krystallkörner ab, wie es scheint, von dem Bromojodid.

Bromopurpureokobalt-Quecksilberchlorid.
$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (Hg_3 Cl_8)''_2$.

Diese Verbindung wird in schönen violetten Nadeln erhalten beim Einfliessenlassen der lauwarmen Lösung des Bromonitrats (s. u.) in eine kalte Lösung von überschüssigem Natriumquecksilberchlorid. Die Nadeln sind wasserfrei und schwer in kaltem Wasser löslich, daher schnell mit kaltem Wasser unter Saugen zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen.

0,9695 Grm. wurden schwach erhitzt, bis alles Quecksilber verdunstet[2]), dann mit Vitriolöl befeuchtet und schwach geglüht. So wurden 0,1363 Grm. $CoSO_4$ erhalten.

0,8934 Grm. gaben 0,1263 Grm. $CoSO_4$.

0,4590 Grm. wurden mit Zink und Wasser gekocht u. s. w.[3]) und lieferten 0,5534 Grm. Ag (Br, Cl), welche in 0,5353 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden.

0,9529 Grm. lieferten auf dieselbe Weise 1,1433 Grm. Ag (Cl, Br) und 1,1056 Grm. AgCl.[4])

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **18**, 228 und oben (S. 53).

[2]) Sonst entsteht beim späteren Verdampfen mit Vitriolöl plötzlich ein gewaltsames Stossen, und die Bestimmung geht unvermeidlich verloren.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] **18**, 227.

[4]) Bei diesen indirecten Analysen, wo bekanntlich verhältnissmässig sehr kleine Ungenauigkeiten grosse Fehler in dem Resultate veranlassen, möchte ich auf einige Vorsichtsmaassregeln aufmerksam machen, welche, wie es scheint, nicht immer beobachtet werden. Das Filtriren und Auswaschen ist beim Lampenlicht auszuführen, der sich vom Filtrum leicht abtrennende Niederschlag ist für sich zu schmelzen, und weil der Tiegel während des Erkaltens nicht selten springt, stellt man ihn während des Schmelzens und Erkaltens in einen anderen, etwas grösseren, mitzuwiegenden Tiegel. Das schwache Glühen im Chlorstrome ist äusserst zweckmässig nach Gibbs unter einer dünnen

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	5,33	5,35	5,38
2 Br	7,22	7,09	7,11
16 Cl	25,53	25,76	25,56

Versucht man die Verbindung aus dem Bromobromid darzustellen, so erhält man zwar immer Salze von Bromopurpureokobalt, welche auf 2 Atome Kobalt 6 Atome Quecksilber enthalten, aber das Verhältniss zwischen Chlor und Brom variirt erheblich nach den Darstellungsbedingungen. Im Aeusseren sind die so erhaltenen Salze nicht sehr unter einander und von dem obigen reinen Bromopurpureokobaltquecksilberchlorid verschieden. Ich habe 4 solcher Salze untersucht, welche alle heller oder dunkler violett gefärbte, glänzende, kleinere oder grössere Nadeln darstellen.

Filtrirt man lauwarme Bromobromidlösung in überschüssiges Natriumquecksilberchlorid, so enthalten die Krystalle sehr nahe:

$$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . Hg_6 Cl_{15} Br.$$

0,9009 Grm. lieferten nach Auflösen in lauwarmer Cyankaliumlösung und Fällung mit Schwefelwasserstoff 0,5426 Grm. HgS.

0,8393 Grm. gaben 1,0022 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,9522 Grm. AgCl

0,7227 Grm. einer anderen Darstellung lieferten 0,8572 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,8129 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
6 Hg	53,09	52,78	—
3 Br	10,62	10,71	11,03
15 Cl	23,56	23,31	23,00

Verfährt man wie oben, aber wendet überschüssiges Quecksilberchlorid (8 Mol.) an, so hat das gebildete Salz sehr annähernd die Zusammensetzung:

$$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . Hg_6 Cl_{14} Br_2.$$

1,168 Grm. lieferten 0,1583 Grm. $CoSO_4$.

0,6561 Grm. gaben 0,7804 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,7309 Grm. AgCl.

Platte von künstlichem Bimstein vorzunehmen. Das Filtrum wird in einem besonderen Tiegel eingeäschert und der Rückstand erst nach dem Glühen im Chlorstrome gewogen. Aus dem aus dem eigentlichen Niederschlage erhaltenen Ag (Cl, Br) und AgCl berechnet man, wie viel Ag (Cl, Br) diesem Rückstande, nach Abzug der Filterasche, entspricht.

0,8785 Grm. einer anderen Darstellung mit unbestimmtem, jedoch reichlich überschüssigem Quecksilberchlorid lieferten 1,0425 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,9773 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	5,12	5,16	—
4 Br	13,88	13,57	13,34
14 Cl	21,56	21,50	21,60

Versetzt man die lauwarme Bromidlösung mit nicht hinreichendem Quecksilberchlorid, so erhält man nach kurzem Stehen prachtvolle, dunkelviolette, ziemlich grosse Nadeln von je nach der zugesetzten Quecksilberchloridmenge verschiedener Zusammensetzung. Bei 4 Mol. Quecksilberchlorid waren sie zusammengesetzt:

$$Br_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . Hg_6\,Cl_{9^1/_4}\,Br_{6^3/_4}.$$

1,0633 Grm. lieferten 0,1314 Grm. Co SO_4.
0,8101 Grm. gaben 0,9518 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,8272 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	4,69	4,70
$6^3/_4$ Br	27,82	27,71
$9^1/_4$ Cl	13,05	12,99

Bei Anwendung von 3 Mol. Quecksilberchlorid hatten die Krystalle die Zusammensetzung:

$$Br_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . Hg_6\,Cl_{6^1/_3}\,Br_{9^2/_3}.$$

0,7260 Grm. gaben 0,8435 Grm. Ag (Cl, Br) und 0,7021 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.
$6^1/_3$ Cl	8,53	8,39
$11^2/_3$ Br	35,26	35,01

Das Bromopurpureokobalt scheint daher nicht geeignet, Quecksilberdoppelsalze mit 4 oder $4^1/_2$ Atomen Quecksilber zu bilden, wie solche bei dem Chloropurpureokobalt vorkommen.[1]) Dass alle obigen Salze Bromopurpureokobalt enthalten, geht daraus hervor, dass sie alle, mit kalter verdünnter Salzsäure geschüttelt, Bromopurpureokobaltchlorid liefern, während alles Quecksilber in Lösung geht.

---

[1]) Vergl. Gibbs (Proceed. Amer. Acad. **10**, 34) und dies. Journ. [2] **18**, 224, 226.

Bromopurpureokobalt-Quecksiberbromid.
$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (Hg_3 Br_8)''_2$.

Selbst dieses Salz gehört noch demselben Typus an wie die obigen. Es wird als prachtvoll seidenglänzende, lilafarbene, lange Nadeln aus der kalt gesättigten oder lauwarmen Lösung des Bromobromids durch Kaliumquecksilberbromid abgeschieden und ist leichter löslich als das Chloriddoppelsalz.

1,0497 Grm. lieferten 0,1129 Grm. $CoSO_4$.
0,4892 Grm. gaben 0,2323 Grm. HgS.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	4,03	4,08
6 Hg	40,98	40,94

Bromopurpureokobalt-Platinchlorid.
$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (PtCl_6)_2$.

In der kalt gesättigten Lösung des Bromochlorids oder des Bromonitrats erzeugt überschüssiges Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich ganz vollständige havannabraune oder graubraune Fällung des fraglichen Doppelsalzes. Unter dem Mikroskop zeigen die Krystallaggregate sich denen des Chlorpurpureokobaltplatinchlorids ganz ähnlich. In kaltem Wasser fast oder ganz unlöslich. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

0,6073 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron geschmolzen und lieferten so 0,2625 Grm. Pt + $Co_6 O_7$ (oder 43,22 Proc.; Rechn. 43,41) und ferner 1,0039 Grm Ag (Br, Cl) und 0,9620 Grm. AgCl. Aus dem Gemisch von Platin und Kobaltoxyd wurden 0,1887 Grm. Platin erhalten.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	9,21	9,23
2 Pt	31,18	31,07
2 Br	12,60	12,40
12 Cl	33,54	33,68

Bromopurpureokobalt-Platinbromid.
$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (PtBr_6)_2$.

Wird wie das vorhergehende Salz erhalten nur aus der kalt gesättigten Bromobromidlösung und Natriumplatin-

bromid. Schön rothbrauner, glänzender, krystallinischer Niederschlag, schwer, aber etwas in kaltem Wasser löslich, wasserfrei. Zeigt unter dem Mikroskop genau dieselben Formen wie das Chloropurpureokobaltplatinchlorid.

0,4562 Grm. lieferten, wie oben, 0,1378 Grm. Pt + Co_6O_7 und 0,6665 Grm. AgBr.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co + 2 Pt	28,49	28,26
14 Br	62,08	62,17

Bromopurpureokobalt-Siliciumfluorid.
$Br_2.[Co_2, 10NH_3].(SiF_6)_2$.

Uebergiesst man das Bromonitrat oder das Bromochlorid auf dem Filtrum mit durch ganz wenig verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser von ca. 35° und filtrirt die Flüssigkeit in kalte, am besten ziemlich starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort das Bromosiliciumfluorid als prachtvoller, dunkelvioletter Niederschlag ab. Derselbe besteht aus stark glänzenden, oftmals millimetergrossen rhombischen Tafeln von sehr nahe 73°; häufig sind es reine Rhomben, am häufigsten sind die stumpfen, jedoch auch oft die spitzen Winkel gerade abgeschnitten. Das Salz ist folglich mit dem entsprechenden Chlorosalz[1]) isomorph und wie dieses dichroistisch: ‖ der langen Diagonale violett, + röthlichgelb. Die Fällung ist nicht ganz vollständig. Jedoch ist das Salz in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in Weingeist löst es sich nicht, und ist daher zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist zu waschen. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl und bei 100° nur schwache Spuren. Mit kalter verdünnter Salpetersäure zusammengerieben wird es zu Bromnitrat, mit kalter verdünnter Salzsäure giebt es auf dieselbe Weise Bromochlorid.

0,4585 Grm. (bei 100°) wurden erhitzt, jedoch nicht bis zum Glühen, dann wiederholt mit Flusssäure und Schwefelsäure abgedampft; so wurden 0,1937 Grm. $CoSO_4$ erhalten.

0,5740 Grm. (desgl.) wurden mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt, das gebildete Bromonitrat auf dem Filtrum mit kalter ver-

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 230.

dünnter Salpetersäure gewaschen, dann säurefrei mit Weingeist. Das auf dem Filtrum getrocknete Salz wurde dann in kochendem, durch etwas verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, und die Lösung in Natron einfiltrirt, wo sich sofort Kobaltoxydhydrat abschied. Nach Kochen mit Natron und Filtriren vom Kobaltoxydhydrat wurde das Brom wie gewöhnlich bestimmt. Ich erhielt 0,2970 Grm. AgBr.

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	16,12	16,08
2 Br	21,86	22,02

Bromopurpureokobaltnitrat. $Br_2.[Co_2, 10NH_3](NO_3)_4$.

Man übergiesst das Bromobromid auf dem Filtrum mit Wasser von 30 bis 40° unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche das Auflösen sehr erleichtert, und filtrirt die Lösung in mit seinem Volum Wasser verdünnte, kalte, starke Salpetersäure, wo sich das Bromonitrat sehr vollständig als ausgezeichnet schön und klar violettes Krystallpulver abscheidet; dasselbe ist mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen. Unter dem Mikroskop dem Chloronitrate ganz ähnlich, nur von anderer Farbe. In verdünnter Salpetersäure und Weingeist ganz unlöslich, in Wasser leichter löslich als das Bromobromid, etwas schwieriger als das Bromochlorid, lässt es sich aus heissem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf dieselbe Weise wie das Bromobromid umkrystallisiren, und tritt dann in stecknadelkopfgrossen, dunkelvioletten Oktaëdern auf von 1,956 spec. Gew. bei 17,1° (spec. Gew. des Wassers bei 4° = 1). Aus der Lösung wird das Salz durch verdünnte Salpetersäure unverändert gefällt, verdünnte Bromwasserstoffsäure scheidet Bromobromid, verdünnte Salzsäure Bromochlorid ab. Gegen Reagentien verhält es sich wie das Bromobromid und das Bromochlorid, nur treten die bei dem letzteren ausgeführten Fällungen wegen der etwas geringeren Löslichkeit des Nitrats etwas langsamer und weniger vollständig ein. Silbersalpeter fällt nicht sofort die kalt bereitete Lösung; aber schon nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit zu opalisiren. Beim kurzen Erwärmen scheidet sich reichlich Bromsilber ab, und die Lösung hat jetzt die Farbe der Roseokobaltsalze. Das Salz ist wasserfrei.

0,5202 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2800 Grm. AgCl.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Br	22,99	22,91

Bromopurpureokobaltdithionat.
$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (S_2 O_6)_2$.

Scheidet sich beim Einfiltriren der lauwarmen Lösung des Bromochlorids oder des Bromonitrats in eine kalte Auflösung von unterschwefelsaurem Natron allmählich, aber fast vollständig, als schöne, glänzende, violette Prismen ab. Dieselben sind vier- oder sechsseitig, gewöhnlich gerade abgeschnitten und erreichen zuweilen Centimeterlänge. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und in Wasser fast unlöslich.

0,5374 Grm. gaben, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,2632 Grm. AgBr.

0,4336 Grm. hinterliessen beim schwachen Glühen 0,1746 Grm. $CoSO_4$, welche nach Befeuchten mit Schwefelsäure und wiederholtem schwachem Glühen das Gewicht nicht änderten.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	15,36	15,33
2 Br	20,83	20,84
$S_2 O_6$	20,83	20,78

Bromopurpureokobaltsulfat

wird nur mit einiger Schwierigkeit aus dem Bromobromid erhalten. Zerreibt man 1 Mol. des letzteren Salzes (7,7 Grm.) mit etwa 12 Mol. conc. Schwefelsäure, so entweicht zwar reichlich Bromwasserstoff, das Vitriolöl oxydirt jedoch einen Theil desselben, so dass der Rückstand, mit 50 Ccm. Wasser von 70° behandelt, sich nur theilweise löst, während unverändertes Bromobromid mit ziemlich viel einer braunrothen Verbindung zurückbleibt. Die letztere besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Bromosulfatperbromid; denn versetzt man das saure, tief violette Filtrat, welches saures Bromosulfat mit überschüssiger Schwefelsäure enthält, mit einer Lösung von Brom in Bromkalium, so scheidet sich fast augenblicklich ein rothbrauner Niederschlag einer solchen

Verbindung in glänzenden, rechtwinkeligen, jedoch häufig zerrissenen dünnen Blättchen ab.[1]) Indessen setzt jenes saure, tiefviolette Filtrat für sich beim Stehen einen violetten, krystallinischen Niederschlag ab, theilweise aus Nadeln bestehend, welche sicherlich das saure Bromosulfat repräsentiren, welche ich aber nicht rein habe erhalten können. Daher habe ich jenes saure Filtrat sofort mit Wasser verdünnt und dann mit Weingeist gefällt. Hierbei bildet sich ein blauvioletter Niederschlag, welcher, mit Weingeist säurefrei gewaschen, das normale Bromosulfat darstellt.[2])

0,4169 Grm. (bei 100° getrocknet) hinterliessen nach schwachem Glühen 0,2025 Grm. $CoSO_4$, welche mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder schwach geglüht 0,2023 Grm. $CoSO_4$ wogen.

	Rechnung für $Br_2 . [Co_2, 10NH_3] . (SO_4)_2$.	Gefunden.
2 Co	18,44	18,47
2 SO_3	25,00	25,07

Dieses Salz zeigt selbst unter dem Mikroskope kaum Spuren von Krystallisation. Wird es aber auf dem Filtrum mit heissem, schwefelsaurem Wasser behandelt, so krystallisiren beim Stehen bald kleine, tief violette, fast schwarze, glänzende oktaëdrische Krystalle des wasserfreien Bromosulfats, bald und besonders bei niedriger Temperatur grössere, dunkelviolette, an der Luft rasch verwitternde Krystalle des gewässerten Salzes, bald und gewöhnlich ein Gemisch von beiden.[3])

Von einer Probe des wasserfreien Salzes, welche in lufttrocknem, unverwittertem Zustande bei 100° nur eine Spur hygroskopischen Wassers verlor, ohne Spur von Verwitterung zu zeigen, lieferten

0,4325 Grm. (bei 100° getrocknet) 0,2566 Grm. AgBr.

---

[1]) Auch eine Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid in schwacher Schwefelsäure liefert mit Brom in Bromkalium einen prachtvoll krystallinischen, tief zinnoberrothen Niederschlag von der entsprechenden Chloroverbindung (mikroskopische, rechtwinkelige Tafeln). Beide Salze sind wenig stabil.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 214.

[3]) Daselbst S. 213.

Rechnung für $Br . [Co_2, 10 NH_3] . (SO_4)_2$.		Gefunden.
2 Br	25,00	25,25

Dieses Salz entspricht folglich gänzlich dem wasserfreien Chlorosulfat. Dagegen scheint das gewässerte Salz mehr Wasser (6 Mol. gegen 4) als das gewässerte Chlorosulfat zu haben. Die Analysen sind jedoch zu wenig, um hierüber ganz sicher entscheiden zu können.

1) 0,675 Grm. (lufttrocken, noch nicht verwittert) verloren bei 100° 0,0689 Grm. Wasser. Nach Kochen mit Natron wurde das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt; der eine lieferte 0,2256 Grm. $Ba SO_4$, der andere 0,1786 Grm. Ag Br.

2) 0,7448 Grm. (lufttrocken, schon ein wenig verwittert) verloren bei 100° 0,1029 Grm. H_2O.

3) 0,5655 Grm., aus dem Bromochlorid (s. u.) dargestellt, lieferten in völlig trocknem, aber noch unverwittertem Zustande 0,0805 Grm. H_2O und 0,2856 Grm. Ag Br, welch letztere in 0,2187 Grm. Ag Cl verwandelt wurden.

		Gefunden.		
Rechn. f. entwässertes Salz.		1.	2.	3.
2 Br	25,00	25,07	—	25,15
$2 SO_3$	25,00	25,55	—	—
Rechn. f. $6 H_2O$ in gewäss.	14,55	10,21	13,83	14,24

Dabei muss bemerkt werden, dass 1. ziemlich viel wasserfreies Salz enthielt, was erst nach dem Trocknen sichtbar wurde, 3. nur unerhebliche Spuren, 2. zwar ebenfalls nur Spuren, das letzte war aber schon etwas verwittert. 4 Mol. Wasser entsprechen 10,11 Proc.

Weit leichter werden diese Sulfate aus dem Bromochlorid gewonnen, welches beim Behandeln von 1 Mol. (5,9 Grm.) mit 12 bis 14 Mol. conc. Schwefelsäure in der Kälte alles oder doch fast alles Chlor als Chlorwasserstoff entweichen lässt, während alles Brom unverändert bleibt. Dies ist ein sehr wichtiger Beweis für die eigenthümliche Stellung der zwei Bromatome in diesen Verbindungen. Versetzt man, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, die halbflüssige Masse mit ca. 30 Ccm. Wasser von 70°, so löst sich fast Alles, und die schnell filtrirte Flüssigkeit erstarrt sehr bald zu einem Magma von feinen, blauvioletten Nadeln

des sauren Bromosulfats, welches sich jedoch auch hier kaum rein erhalten lässt. Wendet man statt 30 Ccm. 50 Ccm. Wasser von 70° an, so entstehen bald in dem Filtrat violette Krystallkrusten und die hiervon decantirte Flüssigkeit setzt ein Gemenge ab von dem sauren Salze (in durch Wasser zersetzbaren Nadeln), von grossen, anscheinend monoklinischen, leicht verwitternden Krystallen des normalen gewässerten Salzes und von kleinen, schwarzen, nicht verwitternden Oktaëdern des normalen wasserfreien Bromosulfates. Es wird daher auch hier am zweckmässigsten sein, die ursprüngliche saure Flüssigkeit zu verdünnen, mit Weingeist zu fällen und wie oben zu verfahren.[1])

Die ursprüngliche saure Lösung liefert mit Jod in Jodkalium einen grosskrystallinischen, schwarzen, glänzenden Niederschlag, ganz von dem Ansehen des Chlorosulfatperjodids, welches ja auch auf analoge Weise erhalten wird[2]), und wie dieses aus rectangulären Tafeln bestehend, welche kräftig polarisiren: || hell olivengrau, + tief indigoblau, fast undurchsichtig. Liegen zwei Tafeln senkrecht über einander, so zeigt sich die schneidende Fläche in gewöhnlichem durchfallenden Lichte blutroth. In dem lufttrocknen Salze habe ich gefunden: 12,04 Proc. Kobalt, 42,09 Jod und 16,05 Brom; wahrscheinlich ist die Zusammensetzung daher der des Chlorosalzes analog (Rechn. 12,13; 39,16; 16,44), aber der wenig stabile Charakter des Salzes macht die Reindarstellung schwierig.

Bromopurpureokobaltchromat.
$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (Cr O_4)_2$.

Schon aus der kalt gesättigten Lösung des Bromobromids, weit reichlicher aus der des Bromochlorids, scheidet normales chromsaures Kali das Bromochromat als havannabraunes Krystallpulver, in Wasser fast ganz unlöslich, ab. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als sehr kleine Krystall-

---

[1]) Eine Analyse des so dargestellten gewässerten Salzes ist S. 65 unter 3. aufgeführt.

[2]) Siehe dies. Journ. [2] **15**, 419.

körner, häufig zu sechsstrahligen Aggregaten vereinigt. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und verliert nur Spuren bei 100°.

0,5094 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2837 Grm. Ag Br.

0,4188 Grm. hinterliessen beim Glühen zuerst an der Luft, dann in Wasserstoff 0,1675 Grm. Cr_2O_3 + Co.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Br	23,50	23,70
$Cr_2O_3 + 2$ Co	39,79	40,00

Bromopurpureokobaltoxalat.

$Br_2 . [Co_2, 10 NH_3] . (C_2O_4)_2$.

Wird sehr leicht erhalten beim Einfiltriren der 30 bis 40° warmen Lösung des Bromochlorids oder Bromonitrats in eine kalte Lösung von oxalsaurem Ammoniak. Schöne, mehrere Millimeter lange, violette Nadeln, in Wasser ganz oder fast ganz unlöslich. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz als rectanguläre Prismen, häufig mit den langen Seiten convex ausgebildet, häufig hohlmeisselförmig gebaut. Besonders etwas dickere Exemplare zeigen deutlichen Dichroismus: || der Längsseite tief violett, fast violettblau, + gelblich rosa. Wasserfrei.

0,4743 Grm. ergaben 0,2850 Grm. AgBr.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Br	25,64	25,57

Im Vorhergehenden habe ich verschiedene Gründe hervorgebracht, welche unzweifelhaft darthun, dass in den Chloro- und Bromopurpureokobaltverbindungen zwei Chlor-, resp. Bromatome eine eigenthümliche (radicale) Stellung einnehmen. So das Verhalten der Salze bei Doppelzersetzungen, wo in der Kälte jene zwei Chlor- oder Bromatome unverändert bleiben und zwar in dem Maasse, dass lösliche und sogar unlösliche Silbersalze (Silbercarbonat in der Chlororeihe, Silberchlorid in der Bromoreihe) dieselben nicht abscheiden, und dass conc. Schwefelsäure aus dem Chlorochlorid nur die 4 Chloratome, aus dem Bromochlorid nur das Chlor, aus dem Bromobromid nur die 4 Bromatome als

Wasserstoffsäuren entwickelt. So auch das Verhalten bei Bildung von Doppelchloridsalzen, wo nur die extraradicalen, keineswegs aber auch die radicalen Chlor- oder Bromatome sich zur Bildung solcher Salze betheiligen: die Platinhaloiddoppelsalze enthalten nur 2 und nicht $3\,PtX_6$ (wo $X = Cl$ oder Br), und selbst bei den Quecksilbersalzen, unter welchen es solche giebt, die $6\,HgX_2$ enthalten, geht es besonders aus dem Verhalten der Bromopurpureosalze gegen kalte verdünnte Salzsäure unzweifelhaft hervor, dass die Bromopurpureogruppe unversehrt geblieben, indem durch jene Reaction unverändertes Bromopurpureochlorid zurückgebildet wird. Hier möchte ich noch ein Verhalten erwähnen, welches zweifellos in dieselbe Richtung zeigt, nämlich das Verhältniss zwischen den Molecularvolumina dieser Verbindungen. Zu diesem Zwecke habe ich das spec. Gew. (mit dem des Wassers bei $4^0 = 1$) von 4 hier besonders in's Gewicht fallenden Verbindungen bestimmt, und zwar habe ich gefunden:

das spec. Gew. des Chloropurpureokobaltchlorids bei 15^0 = 1,802 und 1,808 [1])
" " " " Chloropurpureokobaltbromids bei 17^0 = 2,161 und 2,165
" " " " Bromopurpureokobaltchlorids bei 17^0 = 2,094 und 2,096
" " " " Bromopurpureokobaltbromids bei 18^0 = 2,482 und 2,483.

Hieraus folgt als mittleres Molecularvolum für:

Verbindung	Mol.-Vol.	Diff.	
$Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].Cl_4$	277,7	Diff. ÷ 3,9	und daraus im Mittel für (Cl—Br) im Radical + 0,4.
$Br_2.[Co_2, 10\,NH_3].Cl_4$	281,6		
$Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].Br_4$	313,9	Diff. + 4,6	
$Br_2.[Co_2, 10\,NH_3].Br_4$	309,3		

Dagegen erhält man aus den Molecularvolumina für

Verbindung	Mol.-Vol.	Diff.	
$Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].Cl_4$	277,7	Diff. ÷ 36,2	im Mittel für (Cl—Br) ausserhalb des Radicals ÷ 8,0.
$Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].Br_4$	319,9		
$Br_2.[Co_2, 10\,NH_3].Cl_4$	281,6	Diff. ÷ 27,7	
$Br_2.[Co_2, 10\,NH_3].Br_4$	309,3		

---

[1]) Gibbs und Genth fanden dasselbe 1,803 bei 23^0.

Während der Unterschied im Molecularvolumen des radicalen Chlors und Broms so gering ist, dass er fast innerhalb der Beobachtungsfehler fällt, so zeigt sich bei dem extraradicalen Chlor und Brom ein erheblicher Unterschied, und zwar fällt derselbe in dieselbe Richtung, wie die gewöhnliche Differenz zwischen den Molecularvolumina fester Metallchloride und -Bromide [1]), und zeigt annähernd dieselbe Grösse, wie bei den Chlor- und Bromalkalimetallen.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, Januar 1879.

Ueber die chemische Affinität;

von

C. M. Guldberg und P. Waage.

§ 1. Einleitung.

Im Jahre 1867 haben wir unter dem Titel: „Etudes sur les affinités chimiques“ eine Arbeit über die chemische Affinität veröffentlicht [2]), in welcher wir uns vorzüglich mit der chemischen Massenwirkung beschäftigten. Wir sprachen es als unsere Anschauung aus, dass das Resultat eines chemischen Processes nicht allein von denjenigen Stoffen abhängt, welche in die neue chemische Verbindung eingehen, sondern auch von allen anderen bei dem Processe gegenwärtigen Stoffen, welche letztere wir mit einem gemeinschaftlichen Namen als fremde Stoffe bezeichneten, insofern dieselben einen merkbaren Einfluss ausüben, obschon sie selbst keine chemische Veränderung während des Processes erleiden. Zu diesen fremden Stoffen rechneten wir namentlich auch die Auflösungsmittel.

Die chemischen Kräfte, welche zwischen den Stoffen in

---

1) Vergl. Topsöe's vorzügliche Zusammenstellung in Tidsskrift for Physik og Chemi. Bd. 8, 12.

2) Als Universitätsprogramm erschienen. 1. Semester 1867.

Wirksamkeit treten, sind abhängig von der Temperatur, dem Drucke, dem Aggregatzustande und dem Mengenverhältniss.

Wir unterschieden zwei Hauptgruppen von chemischen Kräften: die eigentlichen Affinitätskräfte, welche die Bildung neuer chemischer Verbindungen zu Stande bringen, und die secundären Kräfte, deren Wirkung auf die fremden Stoffe zurückzuführen ist.

Solche chemische Processe, welche sich am besten dazu eignen, um an ihnen die chemischen Kräfte zu studiren, sind nach unserer Anschauung diejenigen, in welchen ein Gleichgewichtszustand zwischen den Kräften eintritt, oder mit anderen Worten: Processe, in welchen die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich geht. Als Beispiele wollen wir anführen:

1. Ein Metall wird mittelst Wasserdampf oxydirt, und das Metalloxyd unter denselben Umständen mittelst Wasserstoffs reducirt.

2. Dissociation eines Körpers AB, bei welcher gleichzeitig die beiden Bestandtheile A und B und der ursprüngliche Stoff AB vorhanden sind.

3. Zwei auflösliche Stoffe geben Veranlassung zu einer doppelten Substitution; so werden Alkohol und Essigsäure theilweise in Aether und in Wasser übergehen, und umgekehrt werden Aether und Wasser auch theilweise in Alkohol und Essigsäure übergehen.

4. Ein auflösliches und ein unauflösliches Salz tauschen theilweise die Säuren; so werden schwefelsaures Kali und kohlensaurer Baryt theilweise in kohlensaures Kali und schwefelsauren Baryt übergehen; und umgekehrt werden ebenfalls kohlensaures Kali und schwefelsaurer Baryt theilweise in schwefelsaures Kali und kohlensauren Baryt sich umsetzen.

Diese letzte Klasse von chemischen Processen war es vorzüglich, welche wir zum Gegenstand unserer experimentalen Untersuchungen machten.

Aus unseren eigenen Experimentaluntersuchungen in Verbindung mit dem sonst bereits bekannten Material, leiteten wir das Gesetz für die chemische Massenwirkung ab, welches wir folgendermaassen aussprechen:

Wenn zwei Stoffe A und B sich in zwei neue Stoffe A' und B' umsetzen, so wird die chemische Kraft, mit welcher A und B gegenseitig auf einander einwirken, gemessen durch die in der Zeiteinheit gebildete Menge der neuen Stoffe A' und B'.

Die Menge, mit welcher ein bestimmter Stoff in der Volumeneinheit des Körpers auftritt, in welchem der chemische Process vorgeht, haben wir die active Masse des Stoffes genannt.

Eigentlich verstehen wir unter der activen Masse nur die Menge des Stoffes innerhalb der Actionssphäre; unter sonst gleichen Umständen kann aber die Actionssphäre durch die Volumeneinheit repräsentirt werden.

Die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe A und B auf einander einwirken, ist gleich dem Produkte ihrer activen Massen, multiplicirt mit den Affinitätscoëfficienten (siehe „études sur les affinités chimiques“ S. 6).

Unter den Affinitätscoëfficienten wird ein Coëfficient verstanden, der von der chemischen Natur der beiden Stoffe und von der Temperatur abhängt. Werden die activen Massen von A und B mit p und q bezeichnet, und bezeichnet k den Affinitätscoëfficienten, so wird die zwischen A und B wirkende chemische Kraft durch kpq ausgedrückt; dieser Ausdruck repräsentirt demgemäss die Mengen von A und B, welche in der Zeiteinheit in A' und B' umgesetzt werden.

Wenn in einem chemischen Processe A und B in A' und B' umgesetzt werden, und umgekehrt A' und B' in A und B sich umsetzen lassen, so tritt Gleichgewicht ein, wenn die zwischen A und B wirkende chemische Kraft der zwischen A' und B' wirkenden chemischen Kraft gleich ist.

Bezeichnet man die activen Massen von A' und B' mit p' und q' und ihren Affinitätscoëfficienten mit k', so wird die chemische Kraft, welche zwischen A' und B' wirksam ist, durch $k'p'q'$ ausgedrückt. Dieser Ausdruck repräsentirt, wie oben, die Mengen von A' und B', welche in der Zeiteinheit in A und B umgesetzt werden.

Die Bedingung des Gleichgewichts wird also durch die Gleichung:

$$kpq = k'p'q'$$

ausgesprochen.

Die oben ausgesprochenen Sätze umfassen in kürzester Darstellung das Gesetz der Massenwirkung und die Bedingung des Gleichgewichts unter der Voraussetzung, dass die secundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden dürfen (siehe „études“ § 5).

In unserer oben citirten Arbeit haben wir das Gesetz der Massenwirkung verificirt und dazu, neben Anderem, besonders folgende zwei Klassen von chemischen Processen benutzt:

1. Die Wirkung kohlensaurer Alkalien auf schwefelsauren Baryt und die Wirkung schwefelsaurer Alkalien auf kohlensauren Baryt.

2. Die Aetherbildung, siehe Berthelot und Saint Gilles, Ann. chim. phys. 1862.

Im Jahre 1869 veröffentlichte J. Thomsen in Kopenhagen (s. Pogg. Ann. Bd. **138**) thermochemische Untersuchungen über die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen in wässriger Auflösung, und das Resultat dieser Untersuchungen bestätigt ebenfalls unser Gesetz der Massenwirkung.

Ebenso hat W. Ostwald in Dorpat 1876 die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen mit Hülfe der Volumveränderungen zu bestimmen versucht (s. dies. Journ. [2] **16,** 385) und dadurch eine weitere Bestätigung der Thomsen'schen Resultate geliefert. Gleichzeitig hat Ostwald aus seinen Versuchen eine Eigenschaft des Affinitätscoëfficienten abgeleitet, welche durch folgenden Satz ausgesprochen werden kann: Der Affinitätscoëfficient ist das Produkt zweier Coëfficienten, von denen der eine dem Stoffe A und der andere dem Stoffe B angehört.

Im Jahre 1877 hat Horstmann eine Theorie über die Verbrennung von Mischungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgestellt (Ann. Chem. Pharm. **190**). Diese Theorie ist aber in Wirklichkeit nichts anderes, als unser

Gesetz der Massenwirkung. Lässt man in obiger Gleichung p die Wasserstoffmenge, q die Kohlensäuremenge, p' die Wasserdampfmenge und q' die Kohlenoxydmenge vorstellen (alles nach Abschluss der Verbrennung), so findet Horstmann aus seinen Versuchen, dass das Verhältniss $k:k'$ von der Temperatur abhängig ist. In demselben Jahre (1877) hat ferner van't Hoff (Ber. Berl. chem. Ges. **10**) die Aetherbildung nach einer Formel berechnet, welche vollständig mit jener Gleichung übereinstimmt. Wie oben erwähnt, hatten wir diese Berechnung bereits in unserer 1867 veröffentlichten Arbeit ausgeführt.

Da in solcher Art das Gesetz über die Massenwirkungen für unauflösliche, auflösliche und gasförmige Stoffe zu gelten schien, so wird man zu der Annahme getrieben, dasselbe als ein allgemeines Gesetz zu betrachten, welches bei allen chemischen Processen Geltung hat. Im Nachfolgenden werden wir versuchen, diese Annahme noch näher zu begründen, theils dadurch, dass wir die physikalische Bedeutung dieses Gesetzes noch weiter entwickeln, theils dadurch, dass wir seine Anwendbarkeit auf eine Reihe verschiedenartiger chemischer Processe nachweisen.

Wie oben erwähnt, haben wir zum Studium der chemischen Affinität vorzugsweise uns an diejenigen chemischen Processe gehalten, in welchen die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen kann. Dergleichen Processe sind freilich bisher in der Chemie als vereinzelte Phänomene angesehen worden. Wir glauben indessen Grund zu haben, die Auffassung geltend zu machen, dass gerade diese Processe, in welchen gleichzeitig zwei entgegengesetzte Reactionen zum Vorschein kommen, als die eigentlichen oder vollkommenen chemischen Processe zu betrachten sind, und dass im Gegensatz dazu die Fälle, in welchen nur die eine Seite der Reaction zu Tage tritt, als unvollkommene chemische Processe anzusehen sind, welche sich jedoch ohne Schwierigkeit unter erstere einordnen lassen. Die verschiedenartigsten Umstände können Veranlassung dazu geben, dass ein chemischer Process sich als solch unvollkommener Process darstellen muss.

Die entgegengesetzte Reaction kann so schon dann nicht zur Erscheinung kommen, wenn einer oder mehrere der neu gebildeten Stoffe sich der chemischen Reaction entziehen, sei es nun dadurch, dass sie einfach aus dem Processe austreten, oder sei es dadurch, dass die neu gebildeten Stoffe zu anderweitigen chemischen Reactionen Veranlassung geben, in welchem Falle das entsteht, was man einen zusammengesetzten chemischen Process nennt.

Wenn z. B. Salzsäure auf Zink einwirkt, so erhält man Chlorzink, und der Wasserstoff entweicht in Gasform. Schliesst man aber die Flüssigkeit hermetisch in einem Gefässe ein und hindert dadurch den Wasserstoff am Entweichen, so kommt auch die entgegengesetzte Reaction zum Vorschein, insofern nämlich die Wasserstoffentwicklung nach einiger Zeit aufhört. Hier bestehen nun alle vier Stoffe neben einander, und es ist somit Gleichgewicht eingetreten.

Als Beispiel einer zusammengesetzten chemischen Reaction kann gelten das Verhalten der Flusssäure zur Kieselsäure und die Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus Fluorkiesel und Wasser.

Die entgegengesetzte chemische Reaction kommt ferner nicht zur Erscheinung, wenn die Temperatur der gebildeten Stoffe einen Werth annimmt, der innerhalb gewisser Grenzen liegt. Dies tritt z. B. ein, wenn die entgegengesetzte Reaction aus einer Dissociation besteht, und die Temperatur unter die Dissociationsgrenze sinkt. So wird Wasserstoff mit Sauerstoff unter Verbrennung Wasserdampf bilden, aber die Temperatur des letzteren sinkt (unter den gewöhnlichen Verhältnissen) rasch unter die Dissociationsgrenze. Ist dagegen die Temperatur hinreichend hoch, so wird die Dissociation des Wasserdampfes gleichzeitig vor sich gehen, und ein Gleichgewichtszustand sich etabliren.

Die entgegengesetzte Reaction kommt endlich auch dann scheinbar nicht zu Stande, wenn die Affinitätscoëfficienten solche Werthe annehmen, dass das Gleichgewicht schon durch die Gegenwart so kleiner Mengen der betreffenden Stoffe zu Wege gebracht wird, dass man dieselben durch gewöhnliche Reactionen häufig nicht nachweisen kann. Wenn man bei-

spielsweise salpetersauren Baryt mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure zusammenbringt, so wird die Reaction anscheinend vollständig vor sich gehen und man wird kaum die Gegenwart von freier Schwefelsäure und salpetersaurem Baryt nachweisen können. Wenn man dagegen statt Schwefelsäure Oxalsäure anwendet, wird nur ein Theil des Baryts gefällt werden, und alle vier Stoffe sind nachweisbar. Zwischen diesen beiden Fällen besteht aber nur ein quantitativer Unterschied, insofern die Gleichgewichtsgleichungen die gleiche Form, die Coëfficienten dagegen verschiedene Zahlwerthe haben.

§ 2. Theorie der chemischen Massenwirkung, wenn die secundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden.

Betrachtet man einen chemischen Process, der unter solchen Umständen vorgeht, dass zwei Stoffe A nnd B in zwei neue Stoffe A' und B' umgesetzt werden können, während gleichzeitig auch eine Umsetzung der beiden Stoffe A' und B' in die ursprünglichen A und B stattfinden kann, so reicht zur Erklärung der beiden Reactionen, welche hier vor sich gehen, die einfache Annahme von Attraktionskräften, welche zwischen den Stoffen oder ihren Bestandtheilen auftreten, nicht aus, sondern man muss für diesen Zweck auch auf die Bewegungen der Atome und Moleküle Rücksicht nehmen.

Der Gleichgewichtszustand, welcher bei derartigen chemischen Processen eintritt, ist ein Zustand des beweglichen Gleichgewichts, da gleichzeitig zwei entgegengesetzte chemische Reactionen statthaben, insofern nicht nur eine Neubildung von A' und B', sondern auch eine Rückbildung in A und B vor sich gehen. Wenn in der Zeiteinheit gleichviel von jedem dieser beiden Paare gebildet wird, so ist Gleichgewicht vorhanden. Die chemische Reaction, durch welche A und B in A' und B' umgesetzt wird, wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$A + B = A' + B'.$$

Besteht das Molekül A aus den Atomen oder Molekülen α und γ, so werden α und γ innerhalb des zusammengesetzten Moleküls A ihre eigenthümlichen Bewegungen ausführen. In Folge dieser Sonderbewegungen werden α und γ bald einander sich nähern, bald von einander sich entfernen, und unter gewissen Umständen werden diese Bewegungen eine solche Ausdehnung erlangen, dass das Molekül A sich in seine beiden Bestandtheile α und γ spaltet. In derselben Weise verhält es sich mit den beiden Bestandtheilen β und δ, aus welchen man sich das Molekül B zusammengesetzt denkt. Da nun aber auch von den zusammengesetzten Molekülen A und B jedes wieder seine Eigenbewegung hat, so wird von Zeit zu Zeit ein Molekül A mit einem Molekül B zusammentreffen. Geschieht nun aber dieses Zusammentreffen von A und B unter solchen Umständen, dass entweder sowohl α und γ, als auch β und δ ganz von einander getrennt sind, oder doch wenigstens der Abstand zwischen α und γ auf der einen, und β und δ auf der anderen Seite beinahe die Grenze der Actionssphäre erreicht hat, so werden die chemischen Attraktionskräfte zwischen β und γ und zwischen α und δ nur bewirken können, dass die Bildung zweier neuer Moleküle A' und B' eintritt, wo $A' = \alpha + \delta$ und $B' = \beta + \gamma$ ist. In derselben Weise wird aber auch das Zusammentreffen von 2 Molekülen A' und B' zur Bildung der Moleküle A und B Veranlassung geben können, so oft bei demselben die Bestandtheile α und δ einerseits und β und γ andererseits entweder ganz von einander getrennt sind oder doch soweit von einander sich entfernt haben, dass die Attraktionskräfte zwischen α und γ und zwischen β und δ in den Stand gesetzt werden, die Bildung der neuen Moleküle $A = \alpha + \gamma$ und $B = \beta + \delta$ zu bewirken.

Eine ähnliche Betrachtungsweise ist geltend zu machen, wenn statt der doppelten Substitution eine Addition vorliegt. Ein zusammengesetztes Molekül ABC kann unter gewissen Bedingungen sich in seine 3 Bestandtheile A und B und C spalten, während gleichzeitig durch das Zusammentreffen der Moleküle A, B und C neue Moleküle von der Form ABC sich bilden können.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, lässt sich nun in folgender Weise bestimmen. Bezeichnet p und q die Anzahl der Moleküle von A und B in der Volumeneinheit, so wird die Häufigkeit des Zusammentreffens der Moleküle von A und B durch das Produkt pq repräsentirt. Wäre nun jede Begegnung der verschiedenartigen Moleküle gleich günstig für die Bildung neuer Stoffe, so würde die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, oder, mit anderen Worten, die Menge, welche in der Zeiteinheit sich umsetzt, gleich φpq gesetzt werden können, wo der Geschwindigkeitscoëfficient φ von der Temperatur abhängig zu denken ist.

Diese Betrachtungsweise, die bereits aus der Dissociationstheorie der Gasarten bekannt ist, lässt sich nun aber in folgender Weise so erweitern, dass sie im Allgemeinen für alle Aggregatzustände anwendbar wird.

Unter den p Molekülen von A, welche sich in der Volumeneinheit vorfinden, wird im Allgemeinen blos ein Bruchtheil a sich in dem Zustande befinden, dass sie beim Zusammentreffen mit Molekülen von B zu einer Umsetzung Veranlassung geben können. Ebenso werden unter den q Molekülen von B, welche die Volumeneinheit enthält, auch blos ein Bruchtheil b in dem Zustande sich befinden, dass ihr Zusammentreffen mit A die Veranlassung zu einer Umsetzung wird. In der Volumeneinheit giebt es also ap Moleküle des Stoffes A und bq Moleküle des Stoffes B, welche bei ihrem gegenseitigen Zusammentreffen in neue Stoffe umgesetzt werden können. Folglich wird die Häufigkeit des Zusammentreffens umsetzbarer Moleküle durch das Produkt $ap \cdot bq$ dargestellt werden, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe von Statten geht, ist somit auszudrücken durch:

$$\varphi apbq = kpq,$$

wenn man der Kürze wegen $\varphi ab = k$ setzt.

Diese Betrachtungsweise ist aber noch weiterer Ausdehnung fähig, so dass sie auf jede Reaction Anwendung finden kann, ganz abgesehen von der Anzahl der dabei in Betracht kommenden Stoffe. Wird z. B. die Bildung neuer

Verbindungen dadurch bedingt, dass 3 verschiedene Stoffe A, B und C zusammentreffen müssen, und wird die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle dieser Stoffe beziehungsweise durch p, q und r dargestellt, und bezeichnen endlich a, b und c die den Stoffen eigenthümlichen Coëfficienten, so ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$\varphi . apbqcr = kpqr,$$

indem man wieder der Kürze wegen das Produkt der Coëfficienten durch k ersetzt.

Hat man aber beispielsweise eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ vor sich, welche aus α Molekülen von A, β Molekülen von B und γ Molekülen von C besteht, so wird die Geschwindigkeit ausgedrückt durch:

$$\begin{aligned} &\varphi . apap \ldots . bqbq \ldots . crcr \ldots . \\ &= \varphi . a^\alpha p^\alpha b^\beta q^\beta c^\gamma r^\gamma \\ &= kp^\alpha q^\beta r^\gamma, \end{aligned}$$

wo k das Produkt aller Coëfficienten bedeutet.

Sowohl der Geschwindigkeitscoëfficient, als auch die Coëfficienten a, b, c, welche nach der Natur der Stoffe sich richten, müssen als von der Temperatur abhängig gedacht werden. Welcher Art indessen diese Abhängigkeit sein mag, kann allein durch Versuche ermittelt werden.

Ist aber die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, in solcher Weise bestimmt, so braucht man, um die Bedingungen für den Gleichgewichtszustand zu erhalten, nichts Weiteres zu thun, als die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reactionen einander gleich zu setzen.

Wünscht man die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, kennen zu lernen, so ist leicht zu ersehen, dass diese der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten gleich ist, mit welchen die beiden entgegengesetzten Reactionen vor sich gehen. Aus der absoluten Geschwindigkeit ergiebt sich die Zeit für das Fortschreiten des chemischen Processes. (Beispiele hierfür findet man in: Etudes sur les affinités chimiques, S. 55 und 61.)

Obige Entwicklung ruht auf der Voraussetzung, dass die secundären Wirkungen nicht in Betracht genommen zu werden brauchen. Ein solches Absehen von doch thatsächlich vorhandenen Kräften scheint indessen bei sehr verdünnten Auflösungen statthaft zu sein. Ein charakteristisches Kennzeichen derartiger Lösungen bietet uns die Thermochemie darin, dass ein weiterer Zusatz von Wasser keine merkbare Wärmeentwicklung hervorruft. Wir wollen nun zur Betrachtung verschiedener Systeme chemischer Reactionen übergehen und die Theorie der Massenwirkungen auf dieselben anwenden.

§ 3. System aus 4 auflöslichen Stoffen bestehend.

Wir wollen eine Auflösung betrachten, in welcher vier auflösliche Stoffe A, A_1, B und B_1 enthalten sind, und dabei annehmen, dass das eine Paar A und B_1 in das andere Paar A_1 und B sich umsetzen lässt nach der Gleichung:

$$A + B_1 = A_1 + B.$$

Als weitere Voraussetzung möge gelten, dass die Paare A und A_1, B und B_1, A und B, so wie auch A_1 und B_1 keine Veranlassung zu irgend welcher chemischen Reaction bieten dürfen.

Bezeichnet man die im Gleichgewichtszustande vorhandenen Mengen der einzelnen Stoffe mit p, p_1, q und q_1, indem man sich im Interesse der Einfachheit diese Mengen in Aequivalenteinheiten ausgedrückt denkt, und stellt V das Volumen der ganzen Auflösung vor, so werden:

die activen Massen durch $\frac{p}{V}$, $\frac{p_1}{V}$, $\frac{q}{V}$ und $\frac{q_1}{V}$,

die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von A_1 und B vor sich geht, durch $\varphi \cdot a\frac{p}{V} \cdot b_1\frac{q_1}{V}$,

und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von A und B_1 vor sich geht, durch $\varphi \frac{a_1 p_1}{V} \cdot \frac{bq}{V}$

dargestellt werden, wobei angenommen ist, dass der Geschwindigkeitscoëfficient φ für beide Reactionen gleichen

Werth hat. Die Bedingung des Gleichgewichts lässt sich dann so schreiben:

$$(1) \ldots\ldots \quad \varphi \frac{ap}{V} \frac{b_1 q_1}{V} = \varphi \frac{a_1 p_1}{V} \frac{bq}{V},$$

oder

$$(2) \ldots\ldots\ldots \quad \frac{a}{b} \cdot \frac{p}{q} = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{p_1}{q_1}.$$

Wird hier $\frac{a}{b} = k$ und $\frac{a_1}{b_1} = k_1$ gesetzt, so erhält man:

$$(3) \ldots\ldots\ldots \quad k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}.$$

Geht man nun davon aus, dass die ursprünglichen Mengen P, P_1, Q und Q_1 betragen haben, und dass der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, nachdem von den Stoffen A und B_1 eine Menge ξ umgesetzt war, so ist:

$$p = P - \xi, \qquad p_1 = P_1 + \xi,$$
$$q = Q + \xi \quad \text{und} \quad q_1 = Q_1 - \xi.$$

Werden diese Werthe in die Gleichung (3) eingesetzt, so bekommt man eine Gleichung, die in Bezug auf ξ vom 2. Grade ist; und wird diese aufgelöst, indem man der Kürze wegen

$$\frac{k}{k_1} = \varkappa$$

setzt, so erhält man:

$$(4) \quad \xi = \frac{\varkappa(P+Q_1) + P_1 + Q}{2(\varkappa - 1)} \mp \sqrt{\left\{\frac{\varkappa(P+Q_1) + P_1 + Q}{2(\varkappa - 1)}\right\}^2 + \frac{P_1 Q - \varkappa P Q_1}{\varkappa - 1}}$$

Hier gilt das obere Zeichen, wenn $\varkappa > 1$ und das untere Zeichen, wenn $\varkappa < 1$. Der Werth von ξ in dieser Gleichung wird positiv, wenn $\varkappa \frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}$.

Dagegen wird ξ negativ, was so viel sagen will, als dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt wird, wenn $\varkappa \frac{P}{Q} < \frac{P_1}{Q_1}$.

Will man das Fortschreiten der Reaction mit der Zeit studiren, so wird man die absolute Geschwindigkeit einführen müssen. Bezeichnet x die Menge von A und B_1, welche in

der Zeit t in A_1 und B umgesetzt wurde, so wird in der unendlich kurzen Zeit dt eine Menge dx umgesetzt werden, und die Geschwindigkeit ist somit $\frac{dx}{dt}$. Zur Zeit t sind aber die activen Mengen $\frac{P-x}{V}$, $\frac{P_1+x}{V}$, $\frac{Q+x}{V}$ und $\frac{Q_1-x}{V}$, und da nun die absolute Geschwindigkeit der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reactionen entspricht, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \left\{ a \frac{P-x}{V} . b_1 \frac{Q_1-x}{V} - a_1 \frac{P_1+x}{V} . b \frac{Q+x}{V} \right\}$$

$$= \varphi \frac{a_1 b}{V^2} \left\{ \frac{k}{k_1} (P-x)(Q_1-x) - (P_1+x)(Q+x) \right\} . \quad . \quad . \quad (5)$$

Setzt man in dieser Gleichung $x = \xi$, so wird die Geschwindigkeit der Null gleich, und man erhält wieder die Gleichung (1).

Setzt man der Kürze wegen:

$$h = \frac{\varkappa(P+Q_1) + P_1 + Q}{\varkappa - 1} - \xi, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

so kann die Gleichung (5) nach den nothwendigen Reductionen auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b}{V^2} (\varkappa - 1)(\xi - x)(h - x). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich durch Integration:

$$\log \text{nat} \left(\frac{\xi}{\xi - x} \cdot \frac{h-x}{h} \right) = \varphi \frac{a_1 b}{V^2} (\varkappa - 1)(h - \xi) . t. \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Aus dieser Gleichung scheint zu folgen, dass x erst nach unendlich langer Zeit den Grenzwerth ξ erreicht, der dem Gleichgewichtszustande entspricht. Die in der Gleichung (8) enthaltene Function ist indessen von solcher Beschaffenheit, dass der Unterschied zwischen ξ und x bereits nach verhältnissmässig kurzer Zeit so klein wird, dass er für den Beobachter verschwindet. Ein analoges Beispiel liefert uns die Hydraulik in dem Falle, wo man Wasser aus einem Gefässe ausströmen lässt. Die Geschwindigkeit beginnt hier mit Null und nähert sich schnell einem Grenzwerthe, der

mathematisch gesprochen, erst nach unendlich langer Zeit eintreten sollte, während in der Praxis dieser Grenzwerth schon wenige Augenblicke nach Eröffnung der Mündung als erreicht angesehen werden darf.

Erstes Beispiel.

A = Essigsäure. A_1 = Aether.
B = Wasser. B_1 = Alkohol.

Versuche über die Aetherbildung sind, wie oben erwähnt, von Berthelot und St. Giles angestellt. Aus diesen Versuchen ergiebt sich das Verhältniss

$$\frac{k}{k_1} = 4.$$

Im Gleichgewichtszustande hat man also:

$$4\,\frac{\text{Menge der Essigsäure}}{\text{Menge des Wassers}} = \frac{\text{Menge des Aethers}}{\text{Menge des Alkohols}},$$

wenn die Mengen dieser vier Stoffe in Aequivalenten ausgedrückt sind.

Mit Hülfe der Gleichung (4) sind in nachfolgender Tabelle die Mengen von Essigsäure und Alkohol, welche in Aether und Wasser umgesetzt worden sind, berechnet, und mit den Resultaten der Beobachtungen zusammengestellt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass eine vollständige Berechnung sämmtlicher Versuche darauf hindeutet, dass die secundären Wirkungen in diesem Process eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Dies schreibt sich besonders daher, dass Aether und Wasser sich nur mit Schwierigkeit zu einer homogenen Lösung vereinigen lassen.

Ursprüngliche Mengen von				Umgesetzte Mengen von Essigsäure	
Essigsäure. P	Alkohol. Q_1	Aether. P_1	Wasser. Q	beobachtet. ξ	berechnet. ξ
1	1	0	0	0,665	0,667
1	2	0	0	0,828	0,845
1	4	0	0	0,902	0,930
2	1	0	0	0,858	0,845
1	1	1,6	0	0,521	0,492
1	1	0	3	0,407	0,409
1	1	0	23	0,116	0,131
1	2	0	98	0,073	0,073

Um die Anwendung der Gleichung (8) zu erläutern, haben wir eine Reihe Versuche berechnet, welche das Fortschreiten der Reaction nachweisen, wenn 1 Molekül Essigsäure und 1 Molekül Alkohol unter gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Aus der Gleichung (6) finden wir $h = 2$, wenn $\xi = {}^2/_3$ ist, und die Gleichung (8) nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\log \left(\frac{2-x}{2-3x}\right) = \psi t ,$$

wenn die Zeit in Tagen ausgedrückt wird, und ψ das Produkt aus den verschiedenen Coëfficienten mit Einschluss des Moduls der briggischen Logarithmen vorstellt. Aus den Versuchen ergiebt sich: $\psi = 0{,}0025$.

1 Molekül Essigsäure + 1 Molekül Alkohol
bei gewöhnlicher Temperatur.

Tage.	x beobachtet.	x berechnet.
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499

Zweites Beispiel.

A = Eisenchlorid. A_1 = Eisenoxyd.
B = Salzsäure. B_1 = Wasser.

Die Versuche sind von G. Wiedemann ausgeführt. (S. Ueber die Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze. Pogg. Ann. Bd. 5. 1878.)

Bezeichnet f den Eisengehalt in 10 Cc. der angewendeten Auflösung, so ist die in derselben enthaltene Eisenchloridmenge gleich αf, wenn $\alpha = \frac{325}{112}$, wobei aber vorausgesetzt wird, dass die Lösung neutral ist. Bezeichnet x den

Theil des Eisens, der in colloidisch aufgelöstes Eisenoxyd übergeht, so kann man für den Gleichgewichtszustand setzen:

Menge des Eisenchlorids $p = \alpha f(1-x)$,
Menge des Eisenoxyds $p_1 = \alpha f x$,
Menge der Salzsäure $q = \alpha f x$.

Um die Wassermenge zu bestimmen, muss man das specifische Gewicht der Auflösung kennen. Bezeichnet man dieses mit s, so ist in 10 Cc. der Auflösung die Wassermenge $10 . s - \alpha f$ enthalten, und um diese im Aequivalenzverhältniss zum Eisenchlorid auszudrücken, ist dieselbe mit $\frac{325}{54} = \beta$ zu multipliciren. Wird ausserdem angenommen, dass die umgesetzte Eisenchloridmenge im Verhältniss zur Wassermenge nur klein ist, so kann die Wassermenge während der Reaction als constant betrachtet werden, und man darf setzen:

Menge des Wassers $q_1 = \beta(10\,s - \alpha f)$.

Werden nun diese Werthe in die Gleichgewichtsgleichung (3) eingesetzt, so erhält man:

$$k \frac{\alpha f(1-x)}{\alpha f x} = k_1 \frac{\alpha f x}{\beta(10\,s - \alpha f)}.$$

Setzt man hier, um abzukürzen, die relative Wassermenge gleich M, so ist:

$$M = \beta \frac{(10\,s - \alpha f)}{\alpha f}$$

und die Gleichung lässt sich schreiben:

$$x . x = \frac{k}{k_1} . M(1-x).$$

Bei den Versuchen sind indessen die Auflösungen nicht neutral, sondern basisch gewesen. Bezeichnet darum ε die fehlende Menge von Salzsäure, so wird man die Salzsäuremenge in der letzten Gleichung durch $x - \varepsilon$ (statt x) auszudrücken haben, und erhält dann:

$$x(x-\varepsilon) = \frac{k}{k_1} M(1-x),$$

woraus man findet:

$$x = \tfrac{1}{2}\left(\varepsilon - \frac{k}{k_1} M\right) + \sqrt{\frac{k}{k_1} M + \tfrac{1}{4}\left(\varepsilon - \frac{k}{k_1} M\right)^2}.$$

Da mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass das Eisenchlorid 12 Moleküle Wasser gebunden enthält, so darf M nicht die ganze Wassermenge bezeichnen, sondern die Wassermenge vermindert um diese vom Eisenchlorid gebundene Wasserquantität. In Anbetracht dessen, dass die Eisenchloridmenge sich nur unbedeutend ändert, kann man demzufolge setzen:

$$M = \beta \frac{10\,s - \alpha f}{\alpha f} - 4.$$

Aus den Versuchen findet man:

$$\frac{k}{k_1} = 0{,}000064.$$

$\varepsilon = 0{,}007$				$\varepsilon = 0{,}031$			
f	M	beob. x	berechn. x	f	M	beob. x	berechn. x
1,61	7,4	0,014	0,025	1,49	8,6	0,032	0,043
1,21	11,6	0,012	0,030	1,12	13,4	0,043	0,048
0,81	20	0,025	0,039	0,75	23	0,056	0,056
0,404	46,4	0,032	0,057	0,375	50	0,083	0,072
0,202	98	0,036	0,079	0,184	107	0,097	0,096
0,138	146	0,092	0,095	0,129	152	0,117	0,110
0,071	291	0,112	0,130	0,062	327	0,141	0,150

Drittes Beispiel.

A = Salpetersäure. A_1 = Schwefelsäure.
B = Salpetersaures Natron. B_1 = Schwefelsaures Natron.

Versuche über die Theilung einer Base zwischen zwei Säuren sind, wie anfangs erwähnt, von J. Thomsen angestellt worden. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man einem Aequivalent schwefelsauren Natrons verschiedene Mengen Salpetersäure zusetzte und die dabei eingetretene Wärmeabsorption mass. Durch zahlreiche Versuche über die Wärmeerscheinungen, welche bei der Mischung oben genannter Säuren und Salze in den verschiedensten Verhältnissen beobachtet werden, war man in den Stand gesetzt, berechnen zu können, ein wie grosser Theil des schwefelsauren Natrons in salpetersaures Natron und freie Schwefelsäure umgesetzt war. Da diese Berechnung indessen etwas

weitläufig ausfällt, ist es bequemer, die Wärmeabsorption zu berechnen, welche eintreten würde, wenn bestimmte Mengen schwefelsaures Natron in salpetersaures Natron umgesetzt worden wären, und mit diesen berechneten Werthen die beobachtete Wärmeabsorption zu vergleichen. Die von Thomsen in solcher Weise ermittelten Zahlen haben wir in der unten stehenden Tabelle zusammengestellt, und es gewähren dieselben einen klaren Beweis für die Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchen. Bezüglich der Berechnung der Wärmeabsorption verweisen wir übrigens auf Thomsen's oben citirte Abhandlung.

Aus den Versuchen findet man das Verhältniss

$$\frac{k}{k_1} = 4,$$

weshalb man für den Gleichgewichtszustand

$$4 \frac{\text{Menge der Salpetersäure}}{\text{Menge d. salpetersauren Natrons}} = \frac{\text{Menge der Schwefelsäure}}{\text{Menge d. schwefelsauren Natrons}}$$

annehmen muss.

In nachfolgender Tabelle ist $P_1 = 0$, $Q = 0$, $Q_1 = 1$, und der Werth von ξ nach der Gleichung (4) berechnet.

P Aequivalente Salpetersäure + 1 Aequivalent schwefelsaures Natron.

P	ξ	Wärmeabsorption beobacht.	Wärmeabsorption berechnet.
$\frac{1}{8}$	0,121	452	462
$\frac{1}{4}$	0,232	808	828
$\frac{1}{2}$	0,423	1292	1331
1	0,667	1752	1773
2	0,845	2024	1974
3	0,903	2050	2019

Betrachten wir die Gleichung:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1},$$

so ist ersichtlich, dass man aus den Versuchen allein das Verhältniss $k_1 : k$ bestimmen kann. Unternimmt man Versuche mit einem neuen System von Stoffen A, B, A_2 und

B_2, so kann man das neue Verhältniss $k_2 : k$ feststellen, und in dieser Weise mit weiteren Systemen von Stoffen verfahren. Setzt man nun $k = 1$, so erhält man die relativen Werthe von k_1, k_2 u. s. w. in Bezug auf das Paar AB. Vereinigt man alle diese relativen Werthe in einer Tabelle, so kann man mit Hülfe dieser Tabelle alle Systeme berechnen, welche zwei beliebige, in der Tabelle vorkommende Paare von Stoffen enthalten.

Will man z. B. den Gleichgewichtszustand des Systems A_1, A_2, B_1, B_2 berechnen, so hat man die Gleichung:

$$k_1 \frac{p_1}{q_1} = k_2 \frac{p_2}{q_2},$$

wo die Werthe von k_1 und k_2 aus der Tabelle zu entnehmen sind.

Mit Hülfe der Thomsen'schen Versuche lassen sich folgende drei Tabellen aufstellen:

Relative Werthe von k.

Tab. I.

A		B	k
Name.	Aequivalent.		
Salzsäure	HCl	$NaCl$	1
Salpetersäure	HNO_3	$NaNO_3$	1
Schwefelsäure	$\frac{1}{2}(H_2SO_4)$	$\frac{1}{2}(Na_2SO_4)$	0,25
Oxalsäure	$\frac{1}{2}(H_2C_2O_4)$	$\frac{1}{2}(Na_2C_2O_4)$	0,0676
Phosphorsäure	H_3PO_4	NaH_2PO_4	0,0625
Weinsäure	$\frac{1}{2}(C_4H_6O_6)$	$\frac{1}{2}(C_4H_4Na_2O_6)$	0,0025
Citronensäure	$\frac{1}{3}(C_6H_8O_7)$	$\frac{1}{3}(C_6H_5Na_3O_7)$	0,0025
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$C_2H_3NaO_2$	0,0009
Borsäure	$HBoO_2$	$NaBoO_2$	0,0001

Tab. II.

A	B	k
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,25

Das Metall kann sein: Kalium, Natrium, Ammonium.

Tab. III.

A	B	k
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,5

Das Metall kann sein: Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni, Cu.

Bezeichnet R″ eins der Metalle, die der Tabelle II angehören, und R‴ eins der Metalle, die der Tab. III angehören, und setzt man:

$$A = HCl, \quad A_1 = ClR'', \quad A_2 = ClR''',$$
$$B = \tfrac{1}{2}(SO_4H_2), \quad B_1 = \tfrac{1}{2}(SO_4R''_2), \quad B_2 = \tfrac{1}{2}(SO_4R'''_2),$$

so erhält man folgende Gleichgewichtsgleichungen, in welchen p, q, p_1, q_1, p_2 und q_2 die respectiven Massen ausdrücken:

$$1 \cdot \frac{p}{p_1} = \tfrac{1}{4} \cdot \frac{q}{q_1}, \text{ und}$$
$$1 \cdot \frac{p}{p_2} = \tfrac{1}{2} \cdot \frac{q}{q_2}.$$

Durch Division ergiebt sich dann:

$$\frac{p_1}{p_2} = 2\frac{q_1}{q_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1}{q_1} = 2\frac{p_2}{q_2}.$$

Hiernach ist folgende Tafel construirt, die für Chlormetalle und schwefelsaure Salze gilt.

Tab. IV.

A	B	k
ClR″	$\tfrac{1}{2}(SO_4R''_2)$	1
ClR‴	$\tfrac{1}{2}(SO_4R'''_2)$	2

§ 4. System, aus 2 auflöslichen und 2 unauflöslichen Stoffen bestehend.

In dem Falle, wo ein Stoff in unauflöslicher Form in einer Flüssigkeit zugegen ist, kann man nicht annehmen, dass seine active Masse oder die Anzahl der Moleküle, welche an der Reaction Theil nehmen, in demselben Verhältniss zunimmt, wie die anwesende Menge desselben. Man

kann deshalb die active Masse eines unauflöslichen Stoffes nicht durch Vergleich mit den activen Massen eines unauflöslichen Stoffes bestimmen. Wendet man unauflösliche Stoffe an, so muss man die Versuche so einrichten, dass die Masse der unauflöslichen Stoffe unter der ganzen Versuchsreihe constant verbleibt. Dies zu bewerkstelligen bietet indessen keine Schwierigkeit dar, da man einfach nur die unauflöslichen Stoffe in solcher Quantität anzuwenden braucht, dass eine hinreichende Menge von jedem der unauflöslichen Stoffe während der ganzen Reaction zugegen ist, und ausserdem dafür sorgt, dass das Totalvolumen der Auflösung bei allen Versuchen dasselbe ist. Durch direct zu diesem Zwecke angestellte Versuche haben wir constatirt, dass eine Vermehrung der absoluten Menge eines unauflöslichen Stoffes nicht in irgend merkbarem Grade die active Masse desselben vermehrt. Beispielsweise mag angeführt werden, dass 1 Grm. und 2 Grm. eines unauflöslichen Stoffes in 100 Ccm. einer Auflösung dasselbe Resultat lieferten.

Geht man von der Voraussetzung aus, dass die unauflöslichen Stoffe mit constanten Massen auftreten, so kann man diese Massen in den Gleichungen als unbekannte constante Grössen einführen, und dieselben aus den Versuchen, entweder für sich allein oder in Verbindung mit anderen unbekannten constanten Werthen bestimmen.

Wir wollen dieselben Bezeichnungen, wie in § 3, benutzen und ein System von 4 Stoffen betrachten, deren Reaction durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$A + B_1 = A_1 + B.$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lassen sich nach Gleichung (3) so schreiben:

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, dass die Stoffe A und B unauflöslich sind, und dass ihre Massen p und q demgemäss constant bleiben, so können wir setzen:

$$\frac{p}{q} = c;$$

und erhalten:

(9) . . . . $k_1 \frac{p_1}{q_1} = ck.$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{ck}{k_1} = c_1,$$

so ist:

(10) . . . . $\frac{p_1}{q_1} = c_1,$

d. h. das Verhältniss zwischen den Mengen der beiden auflöslichen Stoffe ist im Gleichgewichtszustand immer dasselbe.

Nehmen wir an, dass die unauflöslichen Stoffe gleich grosse active Massen haben, was in manchen Fällen zutrifft, so ist das Verhältniss c_1 gleich $\frac{k}{k_1}$.

Sind die ursprünglichen Mengen der auflöslichen Stoffe P_1 und Q_1, und nehmen wir an, dass von A_1 die Menge ξ in B_1 umgesetzt wird, so ist:

$$p_1 = P_1 - \xi \quad \text{und} \quad q_1 = Q_1 + \xi,$$

und diese Werthe geben, in die Gleichung (10) eingesetzt, eine Gleichung, aus welcher man findet:

(11) . . . . $\xi = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}.$

Das Fortschreiten der Reaction mit der Zeit kann man in ähnlicher Weise, wie oben in § 3, berechnen.

Ist nach der Zeit t eine Menge x des Stoffes A_1 in B_1 umgesetzt, so ist die Geschwindigkeit der Reaction zwischen A_1 und B ausgedrückt durch

$$\varphi\, a_1 \cdot \frac{P_1 - x}{V} \cdot b \cdot \frac{q}{V}$$

und die Geschwindigkeit der Reaction zwischen A und B_1 durch:

$$\varphi\, a \frac{p}{V} \cdot b_1 \frac{Q_1 + x}{V}.$$

Die absolute Geschwindigkeit entspricht der Differenz dieser beiden Ausdrücke, und es ist somit:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q}{V^2} \left\{ P_1 - x - c_1 (Q_1 + x) \right\}.$$

Führt man in diese Gleichung den Werth von ξ ein, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} (\xi - x) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

und aus dieser Gleichung findet man durch Integration:

$$\log \text{nat} \left(\frac{\xi}{\xi - x} \right) = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} . t \quad . \; . \; . \; . \quad (13)$$

Ueber diese Function gelten dieselben Bemerkungen, die schon in Anlass der Gleichung (8) gemacht wurden.

Erstes Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
A_1 = Schwefelsaures Kali, B_1 = Kohlensaures Kali.

Unsere Versuche über die Einwirkung der Alkalisalze auf die Barytsalze findet man beschrieben in: Etudes sur les affinités chimiques S. 11.

Aus den Versuchen ergiebt sich:

$$c_1 = \tfrac{1}{4},$$

und also kann man für den Zustand des Gleichgewichts schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Kali}}{\text{Menge des kohlensauren Kali}} = \tfrac{1}{4}$$

oder mit anderen Worten: Die ganze Kalimenge vertheilt sich so, dass $^4/_5$ derselben als kohlensaures Kali, und $^1/_5$ als schwefelsaures Kali auftreten.

Mit Hülfe dieser Regel kann man leicht berechnen, wie viel von dem einen Salz sich in das andere umsetzt. Benutzt man die Gleichung (11), so ist zu bemerken, dass der positive Werth von ξ die Bedeutung hat, dass von dem ursprünglichen schwefelsauren Kali die Menge ξ in kohlensaures Kali umgesetzt worden ist; wird ξ dagegen negativ, so besagt dies, dass von dem ursprünglichen kohlensauren Kali die Menge ξ in schwefelsaures Kali übergeführt ist.

Ursprüngliche Menge von		Verwandelte Menge	
schwefel-saurem Kali. P_1	kohlensaurem Kali. Q_1	ξ beobachtet.	ξ berechnet.
0	3,5	0,719	0,700
0	2,5	0,500	0,500
0	2	0,395	0,400
0	1	0,176	0,200
0,25	2	0,200	0,200
0,25	2,5	0,300	0,300
0,25	3	0,408	0,400
0,25	3,8	0,593	0,560
0,50	2	Spur	0,000

Zweites Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
A_1 = Schwefelsaures Natron, B_1 = Kohlensaures Natron.

Aus den Versuchen findet man:

$$c_1 = \tfrac{1}{5},$$

und kann demgemäss für den Gleichgewichtszustand schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Natrons}}{\text{Menge des kohlensauren Natrons}} = \tfrac{1}{5},$$

woraus sich ergiebt, dass die ganze Natronmasse sich so vertheilt, dass im Gleichgewichtszustande $^1/_6$ schwefelsaures Natron und $^5/_6$ kohlensaures Natron vorhanden sind.

Ursprüngliche Menge von		Umgewandelt	
schwefelsaur. Natron. P_1	kohlensaurem Natron. Q_1	beobachtet ξ	beobachtet ξ
0	5	0,837	0,833
0	3,5	0,605	0,583
0	2	0,337	0,333
0	1	0,157	0,167
0,2956	3	0,234	0,254
0,2956	3,86	0,438	0,397
0,2956	4,10	0,440	0,437
0,2956	4,73	0,558	0,543

Wenn wir folgende Bezeichnungen einführen:

A = schwefelsaurer Baryt, B = kohlensaurer Baryt,
A_1 = schwefelsaures Kali, B_1 = kohlensaures Kali,
A_2 = schwefelsaures Natron, B_2 = kohlensaures Natron,

so haben wir:

$$c_1 = c\frac{k}{k_1} = \tfrac{1}{4}$$
$$c_2 = c\frac{k}{k_2} = \tfrac{1}{5}.$$

Hieraus folgt durch Division:

$$\frac{k_1}{k_2} = \tfrac{5}{4},$$

was wieder nach § 3 als Gleichgewichtsbedingung ergiebt:

$$\frac{\text{Schwefelsaures Kali}}{\text{Kohlensaures Kali}} = \tfrac{5}{4}\,\frac{\text{Schwefelsaures Natron}}{\text{Kohlensaures Natron}}.$$

Auf diesem indirecten Wege haben wir also das Verhältniss zwischen den Affinitätscoëfficienten dieser 4 auflöslichen Stoffe gefunden und sehen uns dadurch in den Stand gesetzt, die Umsetzung zu berechnen, welche stattfindet, wenn schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron in beliebigem Verhältniss gemischt werden. Wir haben den Versuch gemacht, dieses Resultat dadurch zu verificiren, dass wir die beim Zusammenbringen der genannten Salze eintretenden Volumveränderungen bestimmten. Die statthabenden Veränderungen des Volumens waren indessen so unbedeutend, dass ihre Werthe derselben Ordnung angehörten, wie die Observationsfehler, und folglich ein gesichertes Resultat auf diesem Wege nicht zu erreichen war.

§ 5. System, aus 3 auflöslichen und 1 unauflöslichen Stoffe bestehend.

Benutzen wir wieder dieselbe Bezeichnung, wie in § 3, so wird die Gleichgewichtsbedingung für ein System aus vier Stoffen ausgedrückt durch:

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, der Stoff B_1 sei unlöslich, so

werden wir seine Masse q_1 als constant anzusehen haben und erhalten, nachdem wir zur Abkürzung

$$c = \frac{k}{k_1} q_1$$

gesetzt haben, für den Gleichgewichtszustand die Gleichung:

$$(14) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad c \frac{p}{q} = p_1 .$$

Nehmen wir ferner an, dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt ist, so wird:

$$p = P + \xi, \quad q = Q - \xi, \quad p_1 = P_1 - \xi.$$

Setzt man diese Werthe in (14) ein und bestimmt ξ, so wird schliesslich:

$$(15) \quad \xi = \tfrac{1}{2}(P_1 + Q + c) - \sqrt{\tfrac{1}{4}(P_1 + Q + c)^2 + cP - P_1 Q}.$$

Beispiel.

A = Salzsäure. A_1 = Chlorcalcium.
B = Oxalsäure. B_1 = Oxalsaurer Kalk.

Versuche hierüber sind zuerst von Ostwald ausgeführt und in seiner oben citirten Arbeit beschrieben worden. Da indessen Ostwald's Versuchsreihe zu anderen Zwecken angestellt wurde, bietet dieselbe kein Material zur Verificirung der Gleichung (15). Die unten folgende Versuchsreihe ist von Herrn S. Wleugel, erstem Amanuensis am chemischen Laboratorium der Universität in Christiania ausgeführt. Dieselben schliessen sich an einen der Ostwald'schen Versuche an. Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise ausgeführt, dass bei jedem Versuch 50 Cc. einer Chlorcalciumauflösung, welche 0,563 Grm. Kalk enthielt, in Anwendung kam, und man dieser die Oxalsäurelösung in verschiedenen Mengen zusetzte. Das Gesammtvolum der Mischung war in allen Versuchen 1100 Cc. Nachdem die Mischung 3 Tage ruhig gestanden hatte, wurde die Menge des gefällten oxalsauren Kalkes bestimmt.

1 Molekül Chlorcalcium + Q Moleküle Oxalsäure.

$c = 0{,}0215,\quad P_1 = 1,\quad P = 0.$

Oxalsäure. Q	Gefällter oxalsaurer Kalk beobachtet ξ	Gefällter oxalsaurer Kalk berechnet ξ
0,398	0,385	0,385
0,596	0,569	0,568
0,795	0,744	0,736
0,994	0,873	0,863
1,491	0,957	0,961
1,988	0,973	0,979
1,000	0,863	0,864

Der letzte Versuch in dieser Reihe ist von Ostwald ausgeführt.

Wie oben bemerkt, ist das Totalvolumen der Auflösung in allen Versuchen dasselbe geblieben. Stellt man eine Reihe von Versuchen mit einem anderen Totalvolumen an, so wird man einen anderen Werth für c erhalten, da man dem unauflöslichen Stoffe eine andere Masse wird beilegen müssen, wenn das Totalvolumen der Auflösung sich verändert.

§ 6. System, aus einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe bestehend.

Wenn mehrere chemische Reactionen gleichzeitig neben einander in ein und derselben Auflösung vor sich gehen, so werden wir den Satz aufstellen dürfen, dass die Geschwindigkeit jeder einzelnen chemischen Reaction von den übrigen Reactionen unabhängig ist.

Dieser Satz ist eine einfache Folgerung aus den Grundsätzen der Mechanik über die gegenseitige Unabhängigkeit der Kräfte und Bewegungen.

Wir betrachten ein System aus $(n + 1)$ Paaren:

$$AB \quad A_1 B_1 \quad A_2 B_2 \quad . \; . \; . \quad A_n B_n ,$$

und setzen voraus, dass eine gegenseitige Umsetzung zwischen sämmtlichen Stoffen stattfinden kann nach folgenden Gleichungen:

$A + B_1 = A_1 + B \quad A_1 + B_2 = A_2 + B_1 \quad A_2 + B_3 = A_3 + B_2$ u. s. w.
$A + B_2 = A_2 + B \quad A_1 + B_3 = A_3 + B_1 \quad \dots\dots$
$\dots\dots \quad \dots\dots \quad A_2 + B_n = A_n + B_2$
$A + B_n = A_n + B \quad A_1 + B_n = A_n + B_1$

Bezeichnen wir die zugegen seienden Massen der Stoffe im Gleichgewichtszustande mit

$$p\ q \quad p_1\ q_1 \quad p_2\ q_2 \quad \dots \quad p_n\ q_n,$$

so werden die Gleichgewichtsbedingungen sich so schreiben lassen:

$$(16) \quad \dots \quad k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1} = k_2\frac{p_2}{q_2} = \quad \dots \quad k_n\frac{p_n}{q_n}.$$

Diese Gleichungen genügen nämlich der Gleichgewichtsbedingung für jedes Doppelpaar in der Auflösung in Uebereinstimmung mit Gleichung (3) in § 3.

Werden nun die ursprünglichen Mengen der Stoffe durch

$$P,\ Q \quad P_1,\ Q_1 \quad \dots \quad P_n,\ Q_n$$

vorgestellt, so hat man:

$$p + q = P + Q$$
$$p_1 + q_1 = P_1 + Q_1$$
$$\dots\dots\dots$$
$$\dots\dots\dots$$
$$p_n + q_n = P_n + Q_n$$
$$p + p_1 + p_2 \quad \dots \quad p_n = P + P_1 + P_2 \quad \dots \quad P_n$$
$$q + q_1 + q_2 \quad \dots \quad q_n = Q + Q_1 + Q_2 \quad \dots \quad Q_n.$$

Setzt man nun ausserdem:

$$\frac{p}{q} = z,$$

so hat man in Folge der Gleichung (16):

$$\frac{p_1}{q_1} = \frac{k}{k_1} z,$$
$$\frac{p_2}{q_2} = \frac{k}{k_2} z,$$
$$\dots\dots$$
$$\dots\dots$$
$$\frac{p_n}{q_n} = \frac{k}{k_n} z.$$

Ferner ist:

$$p + q = q(z + 1) = P + Q,$$

woraus:

$$q = \frac{P + Q}{1 + z}.$$

Ebenso:

$$p_1 + q_1 = q_1 \left(\frac{k}{k_1} z + 1\right) = P_1 + Q_1 ,$$

woraus:

$$q_1 = \frac{P_1 + Q_1}{1 + \frac{k}{k_1} z} .$$

und in entsprechender Weise $q_2, q_3 \quad . \quad . \quad . \quad q_n$.

Hieraus folgt:

$$\frac{P + Q}{1 + z} + \frac{P_1 + Q_1}{1 + \frac{k}{k_1} z} + \quad . \quad . \quad . \quad + \frac{P_n + Q_n}{1 + \frac{k}{k_n} z} = Q + Q_1 + \, . \, . \, Q_n \qquad (17)$$

Aus dieser Gleichung, die in Bezug auf z vom $(n+1)$sten Grade ist, findet man das unbekannte Verhältniss z. Mit Hülfe von z lassen sich $q, q_1 \; . \; . \; . \; q_n$, und daraus endlich $p, p_1 \; . \; . \; . \; p_n$ berechnen.

Obwohl keine Versuche vorliegen, an welchen man die Haltbarkeit dieser Theorie prüfen könnte, wollen wir doch, um die Anwendung derselben zu erläutern, mit Hülfe der Tabellen in § 3 einige Beispiele berechnen.

Erstes Beispiel.

Wie vertheilt sich 1 Aequivalent Natron zwischen 1 Aequivalent Salzsäure, 1 Aequivalent Schwefelsäure und 1 Aequivalent Oxalsäure?

Wir wollen annehmen, dass das ursprüngliche System, von welchem wir ausgehen, bestanden habe aus:

1 Salzsäure + 1 Schwefelsäure + 1 oxalsaures Natron.

Setzen wir nun:

A = Salzsäure, B = Chlornatrium,
A_1 = Schwefelsäure, B_1 = Schwefelsaures Natron,
A_2 = Oxalsäure, B_2 = Oxalsaures Natron,

so ist:

$$P = 1, \quad P_1 = 1, \quad P_2 = 0.$$
$$Q = 0, \quad Q_1 = 0, \quad Q_2 = 1.$$

Aus Tab. I in § 3 ist zu entnehmen:

$$k = 1, \quad k_1 = 0{,}25 \quad k_2 = 0{,}0676.$$

Die Gleichung (17) ergiebt dann:

$$\frac{1}{1+z}+\frac{1}{1+4.z}+\frac{1}{1+14{,}8.z}=1.$$

Diese Gleichung des 3. Grades wird am leichtesten durch Versuche mit verschiedenen Werthen von z aufgelöst. Annähernd findet man $z = 0{,}62$; und daraus folgt, dass im Gleichgewichtszustande das Aequivalentverhältniss der Stoffe sich so gestaltet:

Chlornatrium	$q = 0{,}62$
Schwefelsaures Natron	$q_1 = 0{,}29$
Oxalsaures Natron	$q_2 = 0{,}10$
Salzsäure	$p = 0{,}38$
Schwefelsäure	$p_1 = 0{,}71$
Oxalsäure	$p_2 = 0{,}90$

Zweites Beispiel.

Wie vertheilt sich 1 Aequivalent Salzsäure und 1 Aequivalent Schwefelsäure zwischen $\frac{1}{2}$ Aequivalent Natron und $\frac{1}{2}$ Aequivalent Magnesia.

Als ursprüngliches System möge hier gelten:

$\frac{1}{2}$ Salzsäure + $\frac{1}{2}$ Chlornatrium + $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure + $\frac{1}{2}$ schwefelsaure Magnesia.

Sei nun:

A = Salzsäure, B = Schwefelsäure,
A_1 = Chlornatrium, B_1 = Schwefelsaures Natron,
A_2 = Chlormagnesium, B_2 = Schwefelsaure Magnesia,

so ist:

$$P=\tfrac{1}{2},\quad P_1=\tfrac{1}{2},\quad P_2=0,$$
$$Q=\tfrac{1}{2},\quad Q_1=0,\quad Q_2=\tfrac{1}{2}.$$

Nach Tab. I in § 3 ist: $\frac{k}{k_1} = 4$.

Nach Tab. IV ebendaselbst ist: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}$.

Aus beiden folgt: $\frac{k}{k_2} = 2$.

Die Gleichung (17) giebt also:

$$\frac{1}{1+z}+\frac{\frac{1}{2}}{1+4.z}+\frac{\frac{1}{2}}{1+2.z}=1.$$

Hieraus findet man annäherungsweise $z = 0{,}6$, und dar-

nach folgende Aequivalentverhältnisse für den Gleichgewichtszustand:

Schwefelsäure	$q = 0{,}63$
Schwefelsaures Natron	$q_1 = 0{,}15$
Schwefelsaure Magnesia	$q_2 = 0{,}23$
Salzsäure	$p = 0{,}37$
Chlornatrium	$p_1 = 0{,}35$
Chlormagnesium	$p_2 = 0{,}27.$

§ 7. System, bestehend aus 2 unauflöslichen Stoffen und einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe.

Benutzen wir dieselben Bezeichnungen, wie in § 6, so erhalten wir dieselbe Gleichgewichtsbedingung:

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1} = k_2\frac{p_2}{q_2} = \quad . \quad . \quad . \quad k_n\frac{p_n}{q_n}.$$

Seien A und B die beiden unauflöslichen Stoffe, so sind ihre Massen p und q constant zu setzen. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Massen nennen wir c, so dass also

$$\frac{p}{q} = c.$$

Setzen wir ausserdem noch zur Abkürzung:

$$c\frac{k}{k_1} = c_1$$

$$c\frac{k}{k_2} = c_2$$

$$. \quad . \quad . \quad .$$

$$c\frac{k}{k_n} = c_n,$$

so erhalten wir die Gleichgewichtsgleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{p_1}{q_1} = c_1 \\ \frac{p_2}{q_2} = c_2 \\ . \quad . \quad . \quad . \\ \frac{p_n}{q_n} = c_n \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Alle diese Gleichungen entsprechen durchaus der Gleichung (10) des § 4, und wir ziehen daraus den Schluss, dass jedes Paar der auflöslichen Stoffe sich mit dem un-

auflöslichen Paare umsetzt, unabhängig davon, welche Stoffe sonst noch in der Auflösung zugegen sein mögen.

Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
A_1 = Schwefelsaures Kali, B_1 = Kohlensaures Kali,
A_2 = Schwefelsaures Natron, B_2 = Kohlensaures Natron.

Die Umsetzungen, welche in einem derartigen System stattfinden, können nach den im Beispiele zu § 4 angegebenen Regeln berechnet werden. Man vertheilt die Kalimenge so, dass im Gleichgewichtszustande $^4/_5$ kohlensaures Kali und $^1/_5$ schwefelsaures Kali vorhanden ist, und ebenso die Natronmenge so, dass $^5/_6$ derselben als kohlensaures und $^1/_6$ derselben als schwefelsaures Natron auftritt.

Man kann aber auch die Gleichung (11) anwenden. Bezeichnet x die Menge schwefelsauren Kalis, die in kohlensaures Kali umgesetzt wird, und y die Menge von schwefelsaurem Natron, die in kohlensaures Natron umgesetzt wird, so hat man:

$$x = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1},$$

$$y = \frac{P_2 - c_2 Q_2}{1 + c_2}.$$

Die Summe $x + y$ vergegenwärtigt dann die Menge kohlensauren Baryts, die in schwefelsauren Baryt umgesetzt wird. Wird dieser Werth von $x + y$ negativ, so hat das zu bedeuten, dass die entsprechende Menge schwefelsauren Baryts in kohlensauren umgewandelt ist.

$$c_1 = \tfrac{1}{4}; \quad c_2 = \tfrac{1}{5}.$$

Ursprüngliche Menge des				Schwefelsaurer Baryt umgesetzt in kohlensauren Baryt.	
schwefels. Kalis. P_1	kohlens. Kalis. Q_1	schwefels. Natrons. P_2	kohlens. Natrons. Q_2	Beobachtet. $x + y$	Berechnet. $x + y$
0	0,5	0	0,5	0,164	0,183
0	1	0	1	0,367	0,367
0	0,5	0	3,5	0,735	0,683
0	1,5	0	2,5	0,702	0,717
0	2	0,25	0	0,187	0,192

§ 8. System, bestehend aus auflöslichen und gasförmigen Stoffen, welche letztere in der Auflösung absorbirt sind.

Wenn ein gasförmiger Stoff absorbirt in einer Flüssigkeit enthalten ist, kann man annehmen, dass seine active Masse der ganzen, in der Flüssigkeit gegenwärtigen Menge desselben proportional ist, und dass demgemäss auch dieselben Formeln hier in Anwendung gebracht werden dürfen, welche für auflösliche Stoffe gelten.

Beispiel.

A = Chlor, A_1 = Salzsäure,
B = Sauerstoff, B_1 = Wasser.

Wir haben einige Versuche angestellt, in welchen wir in Wasser absorbirtes Chlorgas der Einwirkung des Lichtes aussetzten, und die gebildete Salzsäuremenge bestimmten. Da indessen die Auflösung eine gewisse Menge Sauerstoff enthält, welche sich nicht genügend ermitteln liess, haben die Versuche nicht so genaue Resultate ergeben, als wir gewünscht hätten. Doch dürften unsere Versuche immerhin für die Annahme sprechen, dass auch in diesem Falle die Theorie der Massenwirkung Geltung hat.

Von der ursprünglichen Chlormenge P seien x Theile umgesetzt, so dass also im Gleichgewichtszustande

die Chlormenge $p = (1 - x) . P$.

Betrug die ursprüngliche Salzsäuremenge nP, so ist

die Salzsäuremenge $p_1 = (n + x) P$.

Da die Wassermenge bedeutend ist, kann ihre Masse Q während der Dauer der Reaction als constant angesehen werden, und wir haben also:

die Wassermenge $q_1 = Q_1$.

Ist endlich die ursprüngliche Sauerstoffmenge $m Q_1$, so ist im Gleichgewichtszustande:

die Sauerstoffmenge $q = m Q_1 + x P$.

Die Gleichgewichtsbedingung wird also nach § 3:

$$\frac{k(1-x)P}{mQ_1+xP}=\frac{k_1(n+x)P}{Q_1}.$$

Bezeichnen wir nun das Verhältniss zwischen dem ursprünglichen Chlorgehalt und der Wassermenge $\frac{P}{Q_1}$ mit a, so ist:

$$\frac{1-x}{n+x}=\frac{k_1}{k}(m+ax).$$

Erlaubt man sich ferner die Voraussetzung, dass ax klein ist im Verhältniss zu m, so kann man die rechte Seite der Gleichung als constant ansehen und schreiben:

$$\frac{1-x}{n+x}=c,$$

woraus man findet:

$$x=\frac{1-cn}{1+c}.$$

Aus dieser Formel ergeben sich folgende Folgerungen:

1) Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge Null, so wird die umgesetzte Chlormenge x unabhängig sein von dem absoluten Chlorgehalt. Dies bestätigen die Versuche.

2) Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge gross, so kann x verschwinden oder sogar negativ werden, welches letztere hier eine Vermehrung des Chlorgehaltes bedeutet. Auch hierfür liefern die Versuche die Bestätigung.

Die Constante c hatte in unseren Versuchen ungefähr den Werth $^1/_{60}$. Hieraus lässt sich schliessen, dass keine Umsetzung stattfindet, wenn die Salzsäuremenge das 60fache der Chlormenge beträgt.

§ 9. System, bestehend aus gasförmigen Stoffen, die durch Dissociation eines festen Stoffes entstanden.

Wir wollen einen festen Stoff in's Auge fassen, der sich als eine Additionsverbindung von der Form $\alpha A+\beta B+\gamma C$ ansehen lässt, so dass sich derselbe bei der Dissociation in α Moleküle A, β Moleküle B und γ Moleküle C zerspaltet. Sei nun

$$\alpha+\beta+\gamma=n,$$

so spaltet sich somit der Stoff in n Moleküle.

Ist die Menge der verschiedenen Bestandtheile bezüglich p, q und r, so wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung des festen Stoffes vor sich geht, ausgedrückt durch:

$$\varphi\,(ap)^{\alpha}\,(bq)^{\beta}\,(cr)^{\gamma},$$

oder wenn alle Coëfficienten unter einem gemeinschaftlichen Coëfficienten k zusammengefasst werden, durch:

$$k\,p^{\alpha}\,q^{\beta}\,r^{\gamma}.$$

Die Geschwindigkeit ψ, mit welcher die Dissociation von Statten geht, ist bei gleicher Temperatur immer dieselbe, da die active Masse des festen Körpers als constant angesehen werden kann. Im Gleichgewichtszustande muss die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation fortschreitet, der Geschwindigkeit gleich sein, mit welcher die Bildung des festen Körpers vor sich geht, und man wird mithin setzen dürfen:

$$k\,.\,p^{\alpha}\,q^{\beta}\,r^{\gamma} = \psi.$$

Wird hier k auf die andere Seite hinübergebracht und berücksichtigt, dass sowohl k als ψ Functionen der Temperatur t vorstellen, so kann man schreiben:

$$p^{\alpha}\,q^{\beta}\,r^{\gamma} = f\,(t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

Wenn man nun voraussetzt, dass die Gase dem Mariotte-Gay Lussac'schen Gesetze folgen, und bedenkt, dass die Moleküle der verschiedenen Stoffe in gleichem Raume gleichen Druck ausüben, so kann man den erzielten Gasdruck π der Summe aller Moleküle proportional setzen, und hat also:

$$\pi = h\,(p + q + r),$$

wo h eine Grösse bezeichnet, die von der Temperatur abhängig ist.

In Folge der Zusammensetzung des Stoffes hat man:

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n}.$$

Hieraus findet man:

$$(20) \quad \begin{cases} p = \frac{\alpha}{n} \frac{\pi}{h} \\ q = \frac{\beta}{n} \frac{\pi}{h} \\ r = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi}{h} \end{cases}$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichung (19) ein und bringt alle Coëfficienten auf die rechte Seite hinüber, so kann man schreiben:

$$(21) \quad \pi^n = F(t).$$

Hiernach ist also der Schluss berechtigt, dass **der Druck der gasförmigen Bestandtheile eine Function der Temperatur ist.**

Geht die Dissociation in einem Raume vor sich, in welchem indifferente Gasarten, die auf den chemischen Process keinen Einfluss üben, zugegen sind, so bleiben doch die oben stehenden Formeln gültig, nur dass π in diesem Falle den **Partialdruck** bezeichnen wird, der durch die aus der Dissociation herrührenden gasförmigen Bestandtheile hervorgebracht wird. Der Totaldruck ist gleich der Summe dieses Partialdruckes und des durch die indifferenten Gasarten ausgeübten Partialdruckes. Die Gleichung (21) zeigt also, dass die Dissociation eines festen Stoffes, wie dies die Versuche längst nachgewiesen haben, in Analogie mit der Verdampfung einer Flüssigkeit vor sich geht, indem π dem Maximum der Dampfspannung entspricht.

Wir haben oben vorausgesetzt, dass der feste Stoff aus 3 Bestandtheilen A, B und C bestehe; es lassen sich indessen die gefundenen Formeln mit leichter Mühe so erweitern, dass dieselben für jede beliebige Anzahl von Bestandtheilen gelten. Ferner wurde oben davon ausgegangen, dass der feste Stoff sich bei der Dissociation nur in gasförmige Bestandtheile spaltete. Die Gleichungen behalten ihre Gültigkeit jedoch auch für den Fall, dass die Dissociation des festen Stoffes nicht nur die gasförmigen Bestandtheile A, B und C, sondern auch anderweitige feste Bestandtheile ergiebt. Diese festen Bestandtheile werden nämlich mit constanten Massen auftreten, deren Grösse freilich unbekannt

ist, die man aber als in den Coëfficienten k eingehend sich denken kann.

Wir wollen nun den allgemeinsten Fall betrachten, wo die Dissociation des festen Stoffes in einem Raume vor sich geht, in welchem bereits gegebene Mengen der gasförmigen Bestandtheile A, B und C vorhanden sind. Im Gleichgewichtszustande werden die wirksamen Mengen der gasförmigen Stoffe den Summen aus den ursprünglich vorhandenen Mengen und aus den durch die Dissociation gebildeten Mengen gleich zu setzen sein. Bezeichnet man im Gleichgewichtszustande die Massen durch p', q' und r', so hat man in Folge der Gleichung (19):

$$p'^{\alpha} q'^{\beta} r'^{\gamma} = f(t).$$

Durch Division mittelst der Gleichung (19) ergiebt sich daraus:

$$\left(\frac{p'}{p}\right)^{\alpha} \left(\frac{q'}{q}\right)^{\beta} \left(\frac{r'}{r}\right)^{\gamma} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Um diese Gleichung bequemer anwenden zu können, müssen wir statt der Masse den Druck einführen. Wir nehmen dabei noch an, dass von den Stoffen A und B von vornherein die Mengen p_0 und q_0 zugegen sind, während vom Stoffe C vor Beginn der Dissociation nichts vorhanden ist. Der durch p_0 und q_0 ausgeübte Druck betrage π_0, so ist

$$\pi_0 = h(p_0 + q_0).$$

Der im Gleichgewichtszustande herrschende Druck, wie derselbe sich aus dem Zusammenwirken sämmtlicher gasförmigen Stoffe A, B und C ergiebt, sei dagegen π', so ist

$$\pi' = h(p' + q' + r).$$

Nun ist aber:

$$\frac{p' - p_0}{\alpha} = \frac{q' - q_0}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p' + q' + r - (p_0 + q_0)}{n} = \frac{\pi' - \pi_0}{nh}.$$

Setzt man ferner:

$$\frac{p_0}{q_0} = \varepsilon,$$

so wird:

$$\pi_0 = hq_0(1 + \varepsilon)$$

und

$$q_0 = \frac{\pi_0}{(1 + \varepsilon) h}$$

$$p_0 = \frac{\varepsilon \pi_0}{(1 + \varepsilon) h}.$$

Folglich erhält man:

$$p' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\alpha}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}$$

$$q' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\beta}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}$$

$$r' = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}.$$

Werden diese Grössen in die Gleichung (22) eingesetzt und gleichzeitig die Werthe für p, q und r aus der Gleichung (20) eingeführt, so erhält man:

$$\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{n}{\alpha} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{1 + \varepsilon} \frac{n}{\beta} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^{\beta} \cdot \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^{\gamma} = 1.$$

Ein Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Gleichung liefert das carbaminsaure Ammoniak, welches bei der Dissociation sich in 1 Molekül Kohlensäure und 2 Moleküle Ammoniak zerlegt.

Sind die Versuche so eingerichtet, dass Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden ist, so ist zu setzen:

$A = 0$, B = Kohlensäure, C = Ammoniak.
$\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = 2$.

Ferner hat man $\varepsilon = 0$; und da $n = 3$, ergiebt sich:

$$\left(3 \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right) \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2 = 1.$$

Ist dagegen Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so wird:

B = Ammoniak, C = Kohlensäure,
$\beta = 2$, $\gamma = 1$,

und man erhält:

$$\left(\frac{3}{2} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right)^2 \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi}\right) = 1.$$

Diese Gleichungen sind in eben dieser Gestalt von Horstmann aufgestellt, und finden in seinen Versuchen ihre Bestätigung. (Siehe Ann. Chem. Pharm. **187.** **1877.**)

§ 10. System, ausschliesslich aus gasförmigen Stoffen bestehend.

Betrachten wir ein Gas M, welches sich als eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ auffassen lässt, so wird bei der Dissociation ein Molekül von M in α Moleküle von A, β Moleküle von B und γ Moleküle von C zerfallen. Sei nun wieder $\alpha + \beta + \gamma = n$, so spaltet sich also ein Molekül der Verbindung in n Moleküle der Bestandtheile. Beträgt ferner die Menge der verschiedenen Bestandtheile in der Einheit des Volumen p, q und r, so wird, in Uebereinstimmung mit § 9, die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der Verbindung von Statten geht, ausgedrückt durch:

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma.$$

Fassen wir nun zunächst einen speciellen Fall in's Auge, indem wir annehmen, dass nur eben gerade vollständige Dissociation[1]) eingetreten ist, wie sich dies für die verschiedenen Temperaturen durch Anwendung genügend niedrigen Druckes erreichen lässt. In diesem Falle ist es gleichgültig, ob die zusammengesetzte Verbindung M fest oder gasförmig ist, und die Gleichung (19) des § 9 kann also auch hier in Anwendung gebracht werden. Um den Gleichgewichtszustand in diesem Falle, wo also vollständige Dissociation eingetreten, uns genügend erklären zu können, werden wir uns nun vorstellen müssen, dass in jeder Zeiteinheit sich immer eine gewisse Menge der Verbindung aus den Bestandtheilen bildet, die sich aber sofort, und in derselben Zeit, auf's Neue wieder durch Dissociation in die Bestandtheile auflöst. Diese Menge können wir als eine Function der Temperatur ansehen, und bezeichnen wir dieselbe durch $F(t)$, so kann die Gleichung (19) des § 9 nun geschrieben werden:

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma = k' F(t).$$

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall, wo sich neben den Mengen p, q und r der dissociirten Bestandtheile noch

---

[1]) Dieser Fall ist selbstverständlich ein Grenzfall. Wird die Grenze überschritten, so werden die Bestandtheile den gewöhnlichen Gesetzen folgen, die für Mischungen von Gasarten gelten.

die Menge P der zusammengesetzten Verbindung vorfindet, so wird, dem entsprechend, die active Masse der zusammengesetzten Verbindung im Gleichgewichtszustande gleich $P+F(t)$ zu setzen sein. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation vor sich geht, wird demgemäss durch

$$k'\big(P + F(t)\big)$$

auszudrücken sein, und die Gleichgewichtsgleichung lautet somit:

$$k\,p^{\alpha}\,q^{\beta}\,r^{\gamma} = k'\,(P + F(t)),$$

oder, wenn man das Verhältniss zwischen den Coëfficienten einführt:

$$(23) \quad \ldots\ldots \quad p^{\alpha}\,q^{\beta}\,r^{\gamma} = \varphi\big[P + F(t)\big].$$

Ist die zusammengesetzte Verbindung eine feste, so kann die wirksame Menge P als constant angesehen werden. In solchem Falle lässt sich die rechte Seite der Gleichung (23) als eine Function der Temperatur allein betrachten, so dass die Gleichung (23) mit der Gleichung (19) identisch wird. Ist dagegen die zusammengesetzte Verbindung eine gasförmige, so bezeichnet P diejenige Menge der Verbindung, die noch nicht dissociirt ist, und P wird alsdann dem Partialdruck dieses Restes proportional.

Die Gleichung (23) gilt in ihrer Allgemeinheit für alle Fälle, sowohl wenn einzelne der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden sind, als auch wenn fremde indifferente Gasarten zugegen sind. Im Nachfolgenden wollen wir, zur Verification der Formeln, nun noch ein paar specielle Fälle, für welche Versuche vorliegen, einer genaueren Behandlung unterwerfen.

a) Ursprünglich ist allein die zusammengesetzte Verbindung zugegen.

Wir nehmen an, dass nach Eintritt des Gleichgewichts die Menge der zusammengesetzten Verbindung P und ihr Partialdruck π betrage. Die dissociirten Bestandtheile betrachten wir als eine Gasmischung, deren Menge, in derselben Einheit, wie bei der Verbindung, ausgedrückt, P' beträgt, während ihr Partialdruck π' ist. Wir haben dann:

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n} = P',$$
$$\pi = h P,$$
$$\pi' = h(p + q + r) = h n P'.$$

Werden nun die Grössen p, q, r und P in Gleichung (23), um von den Mengen zu den Partialdrucken überzugehen, durch die hier sich ergebenden Werthe ersetzt, so erhält man:

$$\pi'^n = C\varphi(\pi + h F(t)),$$

wo C die verschiedenen Coëfficienten umfasst, die entweder constant sind oder von der Temperatur abhängen. Der Kürze wegen geben wir dieser Gleichung noch folgende Form:

$$\pi'^n = \psi(\pi + l), \qquad (24)$$

wo ψ und l demgemäss von der Temperatur abhängig sind. Setzt man in dieser Gleichung $\pi = 0$, so erhält man den Grenzfall, in welchem die Dissociation gerade eben vollständig ist. Die Grösse l bezeichnet also den Partialdruck, welcher von der in der Zeiteinheit gebildeten Menge der Verbindung ausgeübt wird.

Wird der Dissociationsgrad oder die dissociirte Menge in Theilen der ursprünglichen Menge ausgedrückt, durch z bezeichnet, so ist:

$$z = \frac{P'}{P + P'} = \frac{\pi'}{n\pi + \pi'}.$$

Wird ferner der Totaldruck durch S vorgestellt, so ist:

$$\pi + \pi' = S.$$

Aus diesen Gleichungen ergiebt sich:

$$z = \frac{\pi'}{nS - (n-1)\pi'},$$

$$\pi' = \frac{nz}{1 + (n-1)z} S.$$

Bezeichnet endlich d die physikalische Dichtigkeit der Verbindung, d' die Dichtigkeit der Mischung der Bestandtheile, und D die Dichtigkeit der gesammten Gasmischung, so hat man:

$$d : \frac{P}{\pi} = d' : \frac{P'}{\pi'} = D : \frac{P + P'}{\pi + \pi'}.$$

Hieraus folgt:

$$d = n d' = D \frac{P + n P'}{P + P'} = D\,(1 + (n - 1)\,z)$$

$$z = \frac{1}{n-1}\left(\frac{d}{D} - 1\right)$$

$$\pi' = \frac{n}{n-1}\left(1 - \frac{D}{d}\right) S.$$

Als Beispiel für die Anwendung obiger Formeln möge die Dissociation der Untersalpetersäure dienen. Versuche über dieselbe sind von Deville und Troost[1]), sowie von A. Naumann[2]) angestellt. Ausserdem sind 2 Versuche von den Verfassern dieser Abhandlung in folgender Weise ausgeführt. In einen mit Glashahn versehenen Kolben wurde Untersalpetersäure gefüllt; der Kolben wurde alsdann in einem Wasserbade einer constanten Temperatur ausgesetzt, während er gleichzeitig mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt war. In die Leitung war ein Regulator eingeschaltet, um den Druck im Kolben constant zu erhalten. Nachdem nun die Untersalpetersäure in Dampfform übergegangen, und ein Theil des Dampfes ausgepumpt war, wurde der Hahn geschlossen und der Kolben gewogen.

Die Untersalpetersäure N_2O_4 spaltet sich bei der Dissociation in 2 Moleküle NO_2; es ist also hier $n = 2$. Die Gleichung (24) nimmt demgemäss folgende Gestalt an:

$$\pi'^2 = \psi\,(\pi + l).$$

Wird hier

$$\pi = S - \pi'$$

eingesetzt, so findet man:

$$\pi' = -\frac{\psi}{2} + \sqrt{\psi\left(S + l + \frac{\psi}{4}\right)}.$$

Da sowohl ψ als l von der Temperatur abhängen, würde eine Reihe von Versuchen bei gleicher Temperatur und mit verschiedenem Druck (S) für die Verification der Formeln am bequemsten sein. Es liegen indessen nur wenig derartige correspondirende Versuche vor. Wir haben deshalb den

1) Jahresber. d. Chem. 1867, S. 177. — Compt. rend. 1875.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 2045.

Weg eingeschlagen, dass wir zunächst aus sämmtlichen Versuchen ψ und l bestimmten. Innerhalb der bei den Versuchen in Betracht kommenden Temperaturintervalle kann l annähernd gleich 10 Mm. gesetzt werden. Die gefundenen Werthe von ψ wurden in einer Curve aufgezeichnet, und daraus durch graphische Interpolation die unten folgenden Werthe ermittelt. So kann man dann nun für eine gegebene Temperatur aus dem Druck S den Partialdruck π' berechnen, und mittelst des letzteren den Dissociationsgrad z ermitteln, da in Folge der entwickelten Formeln

$$z = \frac{\pi'}{2S - \pi'}.$$

Tabelle über ψ.

Temperat.	ψ	Temperat.	ψ	Temperat.	ψ
— 5°	1,8	20°	53	45°	405
0	5,0	25	100	50	590
5	9,6	30	145	55	850
10	16	35	200	60	1200
15	29	40	280		

Berechnung correspondirender Versuche.

Temperat. t	Druck. S	ψ	Dissociationsgrad beob.	berechn.	Bemerkungen.
57°	760 Mm.	990	0,49	0,50	Deville u. Troost.
57	407	990	0,64	0,63	Verfasser.
29,8	760	140	0,22	0,21	D. u. T.
29,8	395	140	0,28	0,29	Verf.
27	760	115	0,20	0,19	D. u. T.
27	35	115	0,99	0,98	T.
22,5	136,5	73	0,35	0,37	Naumann.
22,5	101	73	0,39	0,43	N.
20,8	153,5	59	0,29	0,31	N.
20	301	53	0,18	0,21	N.
18,5	136	44	0,30	0,29	N.
18	279	42	0,17	0,19	N.

b) Einer der Bestandtheile ist im Ueberschuss vorhanden.

Nehmen wir an, der Stoff A sei im Ueberschuss vorhanden, seine Menge betrage p_0 und sein Partialdruck π_0, so ist:

$$\pi_0 = k p_0.$$

Die Gleichung (23) lässt sich dann schreiben:

$$(p_0 + p)^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi \left[P + F(t)\right].$$

Führen wir nun anstatt der Menge den Druck ein, indem wir für p, q, r und P die Gleichungen des vorigen Falles, für p_0 den eben gefundenen Werth benutzen, so erhalten wir:

$$(25) \quad \left(\frac{n}{\alpha}\pi_0 + \pi'\right)^\alpha \pi'^{\beta+\gamma} = \psi(\pi + l).$$

Der Totaldruck der Mischung ist:

$$S = \pi_0 + \pi' + \pi.$$

Als Beispiel für die Anwendung dieser Formeln wollen wir die Dissociation des Jodwasserstoffs betrachten, über welchen Versuche von G. Lemoine[1]) vorliegen.

Da 2 Volumen Jodwasserstoff bei der Dissociation 1 Volum Jod und 1 Volum Wasserstoff bilden, so erleidet die Dichtigkeit keine Veränderung, und folglich muss man in unseren Gleichungen setzen:

$$n = 1$$
$$\alpha = \beta = \tfrac{1}{2}.$$

Da der Jodwasserstoff sich nur in 2 Bestandtheile spaltet, fällt γ in den Gleichungen fort.

Ist keiner der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden, so gilt die Gleichung (24), welche dann folgende Gestalt annimmt:

$$\pi' = \psi(\pi + l).$$

Wird hier der Totaldruck S eingeführt, so erhält man den Dissociationsgrad

$$z = \frac{\pi'}{S} = \frac{\psi}{1+\psi}\left(1 + \frac{l}{S}\right).$$

---

1) Ann. chim. phys. [5] **12**, 145.

Lemoine hat eine Reihe von Versuchen bei 440° unter verschiedenem Druck ausgeführt. Aus diesen leiten wir ab:

$$l = 0{,}05 \text{ Atmosphären.}$$
$$\psi = 0{,}316 \quad \text{,,}$$

Hiernach ergiebt sich der Dissociationsgrad:

$$z = 0{,}24\left(1 + \frac{0{,}05}{S}\right).$$

Druck. S Atm.	Dissociationsgrad beobachtet.	berechnet.
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300

Findet sich Wasserstoff im Ueberschuss, und gehen wir von der Voraussetzung aus, dass ursprünglich blos Wasserstoff und Jod vorhanden waren, so wird es, weil der Druck in diesem Falle sich während der Dissociation nicht ändert, sofort einleuchtend sein, dass der Druck π_1, welcher dem Wasserstoff allein zuzuschreiben ist, sich so ergeben muss:

$$\pi_1 = \pi_0 + \tfrac{1}{2}(\pi' + \pi).$$

Der Druck, welcher vom Jod allein herrührt, wird $\frac{1}{2}(\pi' + \pi)$. Hieraus folgt, dass das Verhältniss zwischen der Jodmenge und der Wasserstoffmenge, welches wir mit s bezeichnen, sein wird:

$$s = \frac{\frac{1}{2}(\pi' + \pi)}{\pi_1} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{\pi_1}.$$

Im Gleichgewichtszustande wird der Druck, der von der freien Wasserstoffmenge ausgeübt wird, betragen:

$$\pi_0 + \tfrac{1}{2}\pi'.$$

Bezeichnen wir das Verhältniss zwischen der freien Wasserstoffmenge und der ganzen Wasserstoffmenge mit x, so wird:

$$x = \frac{\pi_0 + \frac{1}{2}\pi'}{\pi_1} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\pi}{\pi_1}.$$

Unter der Voraussetzung, dass der vom Wasserstoff

allein hervorgebrachte Druck π_1 und das Verhältniss ε gegeben sind, kann man die Grösse x berechnen. Wir haben nämlich:

$$\pi_0 = 2\,\pi_1 - S,$$
$$\pi' = S - \pi_0 - \pi = 2\,(S - \pi_1) - \pi.$$

Werden diese Werthe in die Gleichung (25) eingesetzt, so erhalten wir:

$$(2\,\pi_1 - \pi)^{\frac{1}{2}}\,(2\,(S - \pi_1) - \pi)^{\frac{1}{2}} = \psi\,(\pi + l).$$

Dividirt man diese Gleichung durch π_1 und bemerkt, dass

$$\varepsilon = \frac{S - \pi_1}{\pi_1}$$

und

$$\frac{\pi}{\pi_1} = 2\,(1 - x)\,,$$

so erhält man durch Einführung dieser Werthe eine quadratische Gleichung, aus welcher x bestimmt werden kann. Setzt man zur Abkürzung noch:

$$c = \frac{\varepsilon - 1 + \psi^2\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)}{2\,(1 - \psi^2)}$$

und

$$f = \frac{\psi^2}{4\,(1 - \psi^2)}\left(2 + \frac{l}{\pi_1}\right)^2,$$

so ist nämlich:

$$x = -c + \sqrt{c^2 + f}.$$

Mit Hülfe dieser Formel ist nachfolgende Reihe berechnet.

π_1 Atm.	ε	x beobachtet.	x berechnet.
2,20	1,000	0,240	0,242
2,33	0,784	0,350	0,345
2,33	0,527	0,547	0,519
2,31	0,258	0,774	0,751

Christiania, Januar 1879.

Eine calorimetrische Methode;

von

F. Stohmann.

(Mittheilungen des landwirthschaftlich-physiologischen Instituts der Universität Leipzig.)

Bei seinen Untersuchungen über die Verbrennungswärme der menschlichen Nahrungsmittel bediente sich Frankland[1]) eines von Lewis Thompson construirten Calorimeters. Nach Frankland's Beschreibung besteht dies Instrument aus einem Kupferrohr, zur Aufnahme der Mischung der zu verbrennenden Substanz mit chlorsaurem Kali, welches in einer Art Taucherglocke, ebenfalls aus Kupfer gefertigt, eingeschlossen, und so in ein geeignetes Gefäss, worin eine bekannte Menge von Wasser (2 Liter) sich befindet, hinabgesenkt werden kann. Die Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt: 19,5 Grm. chlorsaures Kali, dem ungefähr ein Achtel seines Gewichtes Manganoxyd zugesetzt war, wurden innig mit einem bekannten Gewicht, gewöhnlich etwa 2 Grm., der Substanz, deren Wärmewerth bestimmt werden sollte, gemischt und die Mischung in die erwähnte Röhre gebracht; ein Stückchen baumwollenes Garn, welches vorher mit einer Lösung von chlorsaurem Kali getränkt und wieder getrocknet worden, wurde in die Mischung eingesetzt. Es wurde darauf die Temperatur des Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers genau bestimmt, das Ende des baumwollenen Fadens entzündet, die Röhre mit ihrem Inhalt in die kupferne Glocke gebracht und diese auf den Boden des mit Wasser gefüllten Gefässes hinabgelassen. Sobald die Verbrennung der Mischung begann, drang ein Gasstrom aus zahlreichen kleinen, am unteren Rande der Glocke angebrachten Oeffnungen und stieg zur Oberfläche des Wassers, — einer Höhe von 10 Zoll. Nach Beendigung der Verbrennung liess man das Wasser in das Innere der Glocke treten, indem ein Hahn, der mit der Glocke mittelst eines engen kupfernen,

---

1) Phil. Mag. [4] 32, 182.

bis über den Spiegel des Wassers reichenden Rohres verbunden war, geöffnet wurde. Die in der Glocke noch befindlichen Gase wurden so durch das einströmende Wasser verdrängt, und durch wiederholtes Auf- und Abbewegen der Glocke wurde rasch ein vollständiges Gleichgewicht der Temperatur in der ganzen Wassermasse hergestellt. Die Temperatur des Wassers wurde dann von Neuem bestimmt, die Differenz der beiden Temperaturbeobachtungen ergab die Zahl, aus welcher der Wärmewerth der untersuchten Substanz abgeleitet wurde.

Nach dieser wörtlich reproducirten Beschreibung des Apparates und der Methode ist die Bestimmung des Wärmewerthes organischer Verbindungen eine so leicht auszuführende und einfache Arbeit, dass es, bei der für physikalisch-chemische und physiologische Zwecke so hohen Bedeutung des Gegenstandes, zu verwundern ist, dass Frankland's Untersuchungen bislang nicht von Neuem aufgenommen und nach anderen Richtungen erweitert sind.

Nachdem ich jetzt nahezu zwei Jahre lang, gemeinsam mit den Assistenten Dr. Spindler und von Rechenberg. mich dieser Methode bedient, und nachdem hier mindestens tausend Verbrennungen ausgeführt worden sind, kann ich bestätigen, dass diese Methode im Princip vortrefflich ist, muss aber auch hervorheben, dass von Frankland viele Umstände nicht beachtet sind, durch deren Berücksichtigung allein exacte Resultate zu erzielen sind.

Bei der wenig detaillirten Beschreibung des Apparates und da eine Zeichnung desselben nicht veröffentlicht ist, war es kaum möglich, eine Nachbildung desselben vorzunehmen. Ich wandte mich daher an die bekannte Apparatenhandlung von Negretti und Zambra in London mit dem Ersuchen. mir ein Exemplar des von Frankland benutzten Thompson'schen Calorimeters zu verschaffen.

Der Apparat, welchen ich erhielt, bestand in seinen wesentlichen Theilen aus:

1) Einem Glascylinder von 110 Mm. Weite und 350 Mm. Höhe, zur Aufnahme des Wassers.

2) Einer Anzahl von kupfernen Verbrennungsröhren von der Form und Grösse einer Patronenhülse.

3) Einem convex gebogenen, mit 8 symmetrisch im Kreise vertheilten Oeffnungen, von 4,5 Mm. Weite, durchbrochenen Blech, von 105 Mm. Durchmesser, in dessen Mitte ein kurzer Rohransatz zur Aufnahme der Verbrennungsröhre sich befindet; ausserdem sind zwei federnde Bleche angebracht, über welche sich die Glocke mit einiger Reibung schieben lässt, sie sind dazu bestimmt, das Blech, welches zur Mischung des Wassers dienen soll, genügend fest mit der Glocke zu verbinden.

4) Der sogenannten Taucherglocke, ein kupferner Cylinder von 41 Mm. Durchmesser und 128 Mm. Höhe, unten offen, in einem Abstande von 5 Mm. vom Rande mit zwanzig je 3 Mm. weiten Oeffnungen durchbohrt, oben durch eine horizontale Platte verschlossen, in deren Mitte sich ein 145 Mm. langes, 7 Mm. weites, oben in einem Hahn endendes Kupferrohr erhebt.

Die ersten Versuche, welche mit dem Apparate angestellt wurden, fielen wenig ermuthigend aus. So wurden, um nur einige Zahlen zu geben, bei der Verbrennung von 2 Grm. wasserfreiem Stärkemehl mit 20 Grm. einer Mischung von 8 Thln. chlorsaurem Kali und 1 Thl. Braunstein folgende Wärmemengen erhalten:

9025 Cal.
9271 „
9718 „
9360 „
9584 „
9628 „
9271 „
9713 „

Diese Zahlen mussten dahin führen, entweder die Methode als völlig unbrauchbar zu verlassen, oder die ihr anhaftenden Fehler aufzusuchen und dieselben zu eliminiren. Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es gelungen, die Fehler zu erkennen und zu überwinden. Sie sind durch folgende Momente bedingt:

a) Der als Wassergefäss dienende Glascylinder strahlt während der Dauer der Beobachtung Wärme aus oder nimmt Wärme auf, je nachdem die Temperatur des umgebenden Raumes höher oder tiefer ist als die Wärme des Wassers.

b) Der Verbrennungscylinder nimmt an der Verbrennung Theil, er wird rasch oxydirt und producirt in Folge dessen Wärme.

c) Das nach der Verbrennung im Cylinder verbleibende, aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis hervorgegangene Chlorkalium wird bei der Einrichtung des Apparates sehr unvollständig gelöst; es verbleibt stets ein Rückstand, der, wenn er gelöst worden wäre, eine Temperaturerniedrigung hätte hervorbringen müssen.

d) Die Verbrennung erfolgt sehr selten ruhig, oft so stürmisch, dass man sie als eine Explosion bezeichnen kann. Bewirkt man die Verbrennung ausserhalb des Apparates, um die dabei stattfindenden Vorgänge beobachten zu können, so bemerkt man, wie zuerst eine lang aus dem Cylinder hervordringende Flamme entsteht, in dem Maasse, wie die Verbrennung fortschreitet, werden Kügelchen von glühend heissem, geschmolzenem Salz aus dem Cylinder herausgeworfen, häufig werden grosse Kugeln in die Höhe geschleudert, namentlich gegen das Ende der Verbrennung treiben die im unteren Theile des Cylinders stürmisch entwickelten Gase die ihnen den Ausweg versperrende Salzmasse mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich her.

Die aus dem Verbrennungscylinder geschleuderten Salzmassen lassen stets g r o s s e M e n g e n von unzersetztem chlorsaurem Kali mit Leichtigkeit nachweisen und enthalten unverbrannte Substanz.

Als weitere Fehlerquelle könnte man vermuthen, dass die das Wasser mit grosser Geschwindigkeit durchdringenden Verbrennungsgase ihre Wärme nicht vollständig abgeben; doch ist dieses Bedenken, wie auch **F r a n k l a n d** schon gefunden hatte, ungerechtfertigt, die Gase haben, nachdem sie ihren Weg durch das Wasser genommen haben, gleiche Temperatur wie dieses.

Apparat und Methode wurden nach dem Auffinden dieser Fehler folgendermaassen modificirt:

a) An Stelle des Glascylinders wird als Wasserbehälter ein Cylinder *A* (Fig. 1) von polirtem Messingblech verwendet, derselbe ist auswendig versilbert und bis zur Höhe des Wasserstandes sechsfach mit dickem wollenen Zeug, Flanell, umwunden. Diese isolirende Schicht ist, um sie vor Feuchtigkeit zu bewahren, mit einer Kapsel von Weissblech umgeben, deren obere Oeffnung durch breite Streifen von Gummi gedichtet ist.

b) Um die Verbrennung des Metalls zu vermeiden, ist der kupferne Cylinder durch einen aus Platin angefertigten ersetzt, derselbe, *D*, ist 25 Mm. weit und 72 Mm. hoch, sein Boden ist aus einer mit Gold eingelötheten Platinplatte gebildet.

c) Die Lösung des Chlorkaliums wird durch in der Wandung des Cylinders befindliche Oeffnungen gesichert; zwei solcher Oeffnungen von je 3 Mm. Weite befinden sich unmittelbar über dem Boden, zwei gleich weite in einem Abstande von 20. Mm. vom Boden entfernt. — Durch diese Löcher findet nach beendigter Verbrennung eine Durchspülung des Cylinders statt, die zu einer vollständigen Lösung des Chlorkaliums führt. Während der Verbrennung sind die Löcher mit ganz kleinen Scheibchen von gummirtem Seidenpapier verschlossen, um ein Herausfallen der Mischung zu verhindern. Im Mittel von zwei Wägungen, zu denen jedesmal 40 Papierscheibchen kamen, beträgt das Gewicht der vier zur Dichtung der Oeffnungen verwandten Scheibchen 12,6 Mgrm. Die durch ihre Verbrennung bewirkte Wärmeentwicklung ist daher gering, und ausserdem wird dieser Fehler durch eine Correction eliminirt.

d) Die Intensität der Verbrennung wird durch einen Zusatz einer indifferenten, unverbrennlichen Substanz gemindert, am zweckmässigsten durch fein gepulverten Bimstein, dessen zu verwendende Menge sich aus dem Verlauf der Verbrennung bei Vorversuchen ergiebt und je nach der Natur der zu verbrennenden Substanz von 0,5 bis 8 Grm. schwankt.

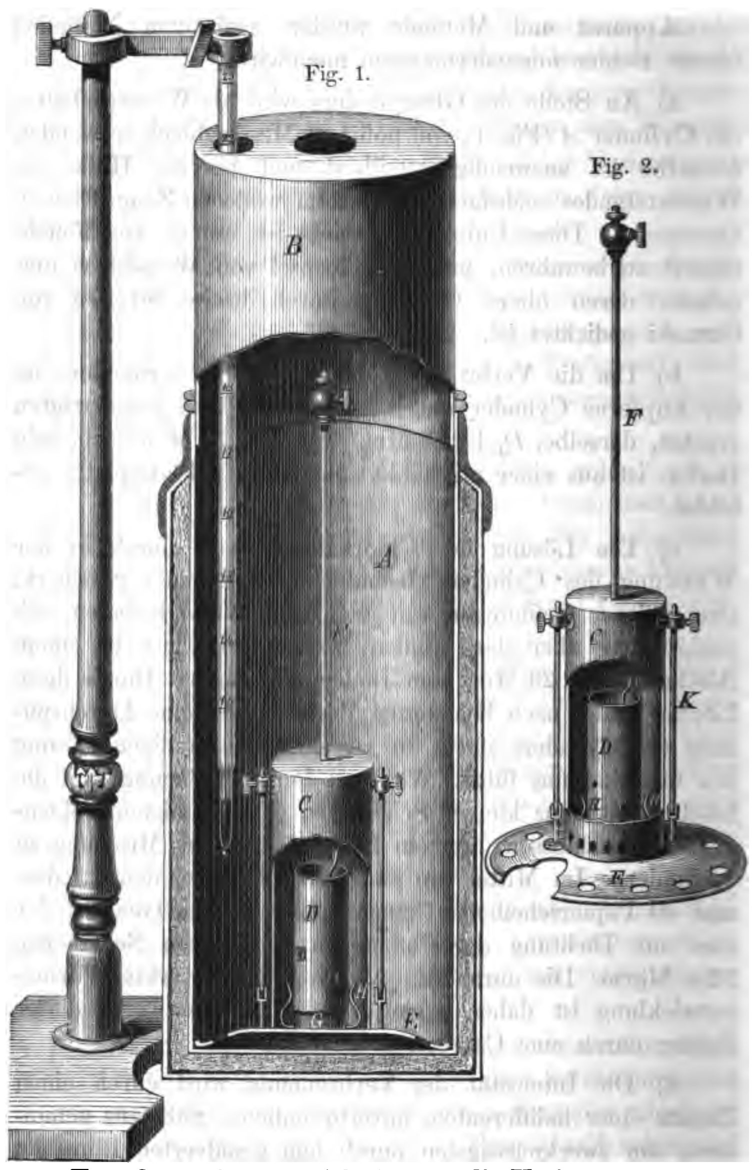


Fig. 1. Fig. 2.

Trotzdem gelingt es nicht immer, die Verbrennung tadellos zu leiten, d. h. so, dass sämmtliche mit der gleichen Menge derselben Substanz ausgeführten Versuche gleiche

Wärmemengen liefern. Da aber bei einer vollständigen Verbrennung immer gleiche Wärmemengen gefunden werden müssen, so ist bei allen solchen Versuchen, welche geringere Temperaturzunahmen zeigen als andere, von vornherein auf eine unvollständige, durch Herausschleudern unzersetzter Massen bewirkte Verbrennung zu schliessen. Eine Controle für die vollständige Verbrennung gewährt die Bestimmung der Menge des aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis hervorgegangenen Chlorkaliums. Hat durch Herausschleudern unzersetzter Substanz kein Verlust stattgefunden, so muss nach beendigtem Versuch eine dem angewandten chlorsauren Kali äquivalente Menge von Chlorkalium sich in dem Wasser des Calorimeters finden. Frankland behauptet, sich in zahlreichen Versuchen überzeugt zu haben, dass alles chlorsaure Kali bei der Verbrennung zersetzt worden sei. In unseren Versuchen ist dies niemals eingetreten, so oft das Calorimeterwasser auf Chlorsäure geprüft worden ist, so oft ist auch Chlorsäure nachgewiesen, bald in grösseren[1]), bald in geringeren Mengen. Es ist deshalb nach jedem Versuche die Menge des gebildeten Chlorkaliums durch Titriren mit Silberlösung zu bestimmen, und es ist jeder Versuch, bei welchem weniger als 99 Procent der berechneten Menge des Chlorkaliums sich finden, als unbrauchbar zu verwerfen.

Die Zahl der auf Richtigkeit Anspruch machen könnenden Beobachtungen reducirt sich demnach sehr, im günstigsten Falle darf man hoffen, unter zehn Versuchen fünf zu haben, welche unseren Anforderungen genügen, aus denen eine Durchschnittszahl abzuleiten ist.

Ausführung der Versuche.

1. Die Verbrennung. Die zu untersuchenden Substanzen werden stets im wasserfreien Zustande verwendet, bei 100° getrocknet, oder, wo dieses nicht zulässig, durch wochenlanges Verweilen im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure entwässert, nachdem sie vorher auf das

---

[1]) Bis zu einer 3 Grm. chlorsaurem Kali äquivalenten Menge.

Feinste gepulvert waren. Unter allen Umständen verbleibt die Substanz bis zum Moment des Wägens im Exsiccator.

Die Menge der zu verbrennenden Substanz ist, wenn man die Menge des anzuwendenden chlorsauren Kalis unverändert lässt, grösser oder geringer zu nehmen, je nach der Menge des Sauerstoffs, dessen sie zur Verbrennung bedarf. Die günstigsten Resultate erzielt man, wenn man die Verhältnisse so regulirt, dass die zu verbrennende Substanz annähernd ein Drittel bis zur Hälfte des im chlorsauren Kali enthaltenen Sauerstoffs consumirt.

Das von Frankland angewandte Verhältniss von chlorsaurem Kali und Braunstein hat sich gut bewährt. Wir verwenden bei jedem Versuch 13,34 Grm. chlorsaures Kali und 1,66 Grm. Braunstein, zusammen also 15 Grm. Es ist nicht zweckmässig, beide Substanzen in grösserem Vorrathe zu mischen, hat man auch die grösste Sorgfalt auf die Erzielung einer gleichmässigen Mischung verwandt, so bemerkt man doch nach kurzer Zeit, dass die Mischung, sei es durch grössere Beweglichkeit der kleinsten Theile des chlorsauren Kalis, oder durch das grössere Gewicht des Braunsteins, ungleichmässig geworden ist, dunkle Streifen von zusammengelagerten Braunsteinmassen wechseln mit helleren Schichten, in denen das chlorsaure Kali vorwaltet. Würde man von einer solchen ungleichmässig gewordenen Mischung 15 Grm. abwägen, so würde man darin mehr oder weniger chlorsaures Kali haben, und man könnte dann die Controle des Versuchs, die Bestimmung des Chlorkaliums nicht als richtig anerkennen. Es ist deshalb nöthig, die Substanzen für jeden Versuch einzeln einzuwägen.

Das chlorsaure Kali und der Braunstein werden im fein gepulverten Zustande aufbewahrt, der Braunstein ist vorher scharf und anhaltend auszuglühen, um sicher jede Spur von organischer Materie zu zerstören, und auch um zu verhindern, dass er bei der Verbrennung Sauerstoff abgiebt.

Die einzeln gewogenen Substanzen werden dann im Mörser möglichst innig gemischt. Solche Substanzen, welche sich nicht wohl fein pulvern lassen, wie Fette u. dergl., sind in einer grossen, sauber ausgeschliffenen und polirten Achat-

schale in ganz wenig sorgfältig rectificirtem, wasserfreiem Aether zu lösen, und die Lösung mit den übrigen Substanzen, chlorsaures Kali, Braunstein und Bimstein, zu mischen, worauf man den Aether bei gelinder Wärme abdunsten lässt und endlich so weit erwärmt, bis kein Geruch mehr wahrzunehmen ist.

Die Mischung wird ohne jeglichen Verlust, möglichst locker in den Platincylinder *D*, dessen Oeffnungen vorher mit den Scheibchen von Seidenpapier verklebt sind, gefüllt und die Zündschnur in dieselbe eingesenkt. Die Zündschnur ist ein starker baumwollener Faden von etwa 20 Mm. Länge, vorher in einer gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali getränkt und wieder getrocknet. Das Ende der Zündschnur reicht etwa 5 Mm. tief in die Mischung hinein.

Der Wasserbehälter *A* wird mit 2000 Grm. Wasser gefüllt und die Temperatur desselben zunächst annähernd bestimmt. Die Wärme des Wassers wird dann nach der Rumford'schen Compensationsmethode so regulirt, dass seine Temperatur vor dem Versuche möglichst genau um so viel unter der der umgebenden Luft steht, wie sie nach der Verbrennung die Temperatur der Luft übersteigt. Ist z. B. nach einem vorläufigen Versuche eine Erwärmung des Calorimeterwassers von 4° zu erwarten und beträgt die Lufttemperatur 20°, so wird man dem Calorimeterwasser vor dem Versuch eine Temperatur von 18° geben. Der Einfluss der Lufttemperatur wird sich dann dahin ausgleichen, dass die während des Versuchs von Aussen bewirkte Erwärmung eine gleiche Wärmemenge dem Apparate zuführt, wie von ihm in dem späteren Stadium des Versuchs durch Strahlung abgegeben wird.

Die Regulirung der Temperatur des Wassers erfolgt so, dass das Calorimeter zunächst mit Wasser von etwas geringerer als der beabsichtigten Wärme gefüllt wird; hiervon werden mittelst einer Pipette eine bestimmte Anzahl von Cubikcentimetern herausgenommen und durch eben so viel wärmeres Wasser ersetzt, die Vermischung erfolgt durch das Rührwerk, welches aus der an der Glocke *C* befestigten durchlöcherten Scheibe *E*, Fig. 1 u. 2, besteht. Ist hiermit

die gewünschte Temperatur noch nicht erreicht, so wird dieselbe Operation wiederholt, bis das Wasser die richtige Wärme angenommen hat.

Die zu verwendenden Thermometer brauchen nur eine geringe Zahl von Graden zu umfassen, die unsrigen reichen von 13 bis 23° C., sie müssen aber einen hohen Grad von Empfindlichkeit haben, das Quecksilbergefäss muss eine verhältnissmässig grosse Fläche darbieten, und die Röhre des Thermometers muss so eng sein, dass sie, bei noch sehr deutlich sichtbarem Quecksilberfaden, die geringste Volumveränderung des Quecksilbers deutlich anzeigt. Bei unserem, bei allen Beobachtungen zur Temperaturbestimmung des Wassers benutzten Thermometer, welches von W. Haak zu Neustadt a. R. angefertigt ist, beträgt die Länge des einem ganzen Grad entsprechenden Quecksilberfadens 27 Mm.; bei unserem, von Leyser in Leipzig angefertigten Luftthermometer beträgt sie nur 16 Mm. Bei letzterem ist eine auf 0,1° ausgeführte Theilung ausreichend, beim Wasserthermometer aber eine Theilung bis auf 0,02° erforderlich. Die Länge der Scala muss so bemessen sein, dass die Intervallen von 0,01 noch mit blossem Auge, die von 0,005° mit einer gewöhnlichen Loupe deutlich erkannt werden können.

Eine Ablesung des Thermometerstandes mittelst eines Fernrohres ist nicht erforderlich, da eine Annäherung an den Apparat nicht zu umgehen ist, und da die durch die Ausstrahlung der Körperwärme bewirkte Wärmezunahme des Apparates, die aber durch die Umhüllungen desselben auf einen verschwindend kleinen Betrag herabgebracht wird, durch genaue Innehaltung der Compensationsmethode ausgeglichen wird.

Um dieses aber zu erreichen, müssen alle äusseren Umstände, welche auf Temperaturveränderungen des Apparates hinwirken können, vor und nach der Verbrennung völlig gleich gemacht werden. Da nach der Verbrennung ein länger dauerndes Durchmischen des Calorimeterwassers erforderlich ist, um die Temperatur desselben in allen Schichten gleich zu machen und um das gebildete Chlorkalium zu lösen, so

muss ein eben so lange dauerndes Durchmischen des Wassers vor der Verbrennung vorgenommen werden.

Nachdem das Wasser genügend lange im Calorimeter verweilt hat, um seine Temperatur mit allen Theilen desselben auszugleichen, nachdem also der Stand des eingetauchten Wasserthermometers constant geworden ist, wird die Anfangstemperatur abgelesen und notirt. Hierauf wird die aus der Taucherglocke und dem daran befestigten convex gebogenen Blech bestehende Rührvorrichtung in langsam auf- und abwärts gehende Bewegung versetzt und genau 300 Secunden (5 Minuten) lang damit fortgefahren.[1]) Dann wird die Rührvorrichtung, ohne Wasserverlust, aus dem Calorimeter gehoben, die Glocke abgenommen und der Platincylinder auf dem gebogenen Blech befestigt. Er ruht dabei mit seinem Boden auf dem kurzen Rohrstutzen *G* und wird von den federnden Blechen *H* gehalten; die Verbindung des Bleches *E* mit der Glocke *C* lässt sich leicht durch zwei in Charnieren drehbare Messingstäbe *K* oder auch durch Kupferdrähte herstellen.

Die angebrannte Zündschnur glimmt, nachdem man die zuerst sich zeigende Flamme ausgeblasen hat, langsam und ruhig weiter. Man lässt sie verbrennen, bis der Funken nur noch wenige Millimeter von der zu entzündenden Mischung entfernt ist, setzt dann rasch die Glocke über den Platincylinder, befestigt die Glocke an dem gebogenen Blech und stellt die ganze Vorrichtung in das Calorimeter.

Nach wenigen Secunden beginnt die Verbrennung, Gase dringen aus den unteren Oeffnungen der Glocke hervor durchwirbeln das Wasser und entweichen an der Oberfläche, wobei das Wasser häufig ziemlich hoch aufspritzt. Um einem dabei stattfindenden Verlust an Wasser vorzubeugen, wird während der Verbrennung ein cylindrischer Aufsatz *B*, von gleichem Durchmesser wie das Calorimeter und 140 Mm.

[1]) Die Zeitdauer von 5 Minuten ist hier willkürlich gewählt, es genügen zwei, auch drei Minuten vollständig, nur ist darauf zu halten, dass hier am Anfange des Versuchs genau eben so lange Zeitdauer eingehalten werde, wie am Ende des Versuchs.

Höhe, oben mit einer 40 Mm. weiten runden Oeffnung versehen, auf das Calorimeter gesetzt, von dessen Wandung das etwa verspritzte Wasser in den Apparat zurückfliesst. Gewöhnlich dauert die Verbrennung etwa eine halbe bis eine Minute. Während derselben entweichen, neben der aus der Oxydation der organischen Substanz hervorgehenden Kohlensäure, dichte weisse nebelförmige Dunstmassen, die an der Wand des Apparates herabgleiten und wie dichte Wolken sich ablagern, überall, wohin sie kommen, einen weissen Anflug zurücklassend. Sie bestehen aus Chlorkalium, welches bei der hohen Temperatur der Verbrennung verflüchtigt worden ist. Eine mit Silberlösung befeuchtete Glasplatte in den Dunst gehalten, zeigt sofort die Bildung von Chlorsilber. Sie treten, wie sich schon aus dem Augenschein ergiebt, in um so viel grösserer Menge auf, je höher die Temperatur bei der Verbrennung steigt.

Die Beendigung der Verbrennung erkennt man an dem Aufhören der Gasentwicklung. Man öffnet dann den an dem Rohr *F* befestigten Hahn der Taucherglocke ganz wenig und schliesst ihn sofort wieder, sobald man an dem zischenden Geräusch erkennt, dass das eindringende Wasser den glühend heissen Platincylinder berührt. Die dabei plötzlich sich bildenden Wasserdämpfe treiben einen grossen Theil der in der Glocke noch vorhandenen heissen Gase durch das Wasser hinaus, worauf dann, bei der sofort eintretenden Condensation der Wasserdämpfe, ein neues Eindringen von Wasser in die Glocke erfolgt. Endlich wird der Hahn gänzlich geöffnet, die noch in der Glocke vorhandenen Gase entweichen durch das ganz mit dem Calorimeterwasser umgebene enge Rohr in's Freie.

Den Moment des Oeffnens des Hahnes betrachten wir als Ende der Verbrennung. Nun wird wieder das Rührwerk in Bewegung gesetzt. Die durch das Wasserthermometer angezeigte Temperatur steigt beständig bis zu einem Maximum, um dann fast plötzlich wieder zu sinken. Diese Temperaturabnahme wird dadurch herbeigeführt, dass das auf die Temperatur des Calorimeters abgekühlte, aber erst partiell gelöste Chlorkalium Wärme bindet in dem Maasse, wie sich

seine vollständige Lösung vollzieht. Mit Ablauf der dreihundertsten Secunde wird das Thermometer abgelesen und die Endtemperatur notirt.

In den meisten Fällen ist schon einige Zeit vorher der Stand des Thermometers constant geworden. Einzeln kommt es aber vor, dass das Thermometer in beständigem langsamem Sinken bleibt, so dass man über die Bestimmung der Endtemperatur zweifelhaft sein kann. Es tritt dies jedesmal nach sehr hohen Verbrennungstemperaturen ein. Das chlorsaure Kali ist dann mit dem Bimstein zu einer äusserst festen compacten Masse zusammengeschmolzen, aus welcher das Chlorkalium nur sehr allmählich und langsam gelöst wird, dabei aber Wärme bindet und so die Temperatur erniedrigt. Wollte man die vollständige Lösung abwarten, so würde darüber so viel Zeit vergehen, dass der Einfluss der äusseren Temperatur Fehler bedingen würde. Es ist deshalb weit zweckmässiger, die Endtemperatur nach Ablauf einer bestimmten Zeit, also nach 300 Secunden, abzulesen und den durch die unvollkommene Lösung des Chlorkaliums bewirkten Fehler durch Correction zu eliminiren.

Zu diesem Behufe werden in demselben Moment, wo das Thermometer abgelesen ist, mit einer Pipette 50 Ccm. des Calorimeterwassers genommen und dessen Gehalt an Chlorkalium bestimmt. Man lässt dann die Lösung sich vollziehen, worüber Stunden vergehen können, und ermittelt in einer zweiten Probe wieder den Gehalt an Chlorkalium. Berechnet man beide Bestimmungen auf absolute Werthe, so ergiebt die Differenz beider die Menge des bei der Ermittelung der Endtemperatur noch im ungelösten Zustande vorhandenen Chlorkaliums. Da die Lösungswärme desselben bekannt ist, so ist danach die Zahl der Wärmeeinheiten, um welche die Endtemperatur zu hoch genommen ist, abzuleiten.

2. Ermittelung der Resultate. Die Temperaturzunahme, welche das Calorimeterwasser nach Beendigung der Verbrennung zeigt, und welche in ihrem Werthe durch die Differenz der Endtemperatur und der Anfangstemperatur $t_2 - t_1$ gemessen wird, ist nicht der directe Ausdruck für den

Wärmewerth der untersuchten Substanz, sondern ist das Resultirende aus einer ganzen Reihe von fast gleichzeitig verlaufenden Processen, von denen die einen nach der positiven, die anderen nach der negativen Seite wirken. Zum besseren Verständniss ist eine genaue Analyse des ganzen Vorganges erforderlich. Derselbe lässt sich in zwei Abschnitte zerlegen, von denen der erstere die Vorgänge von grösserer, der andere die von geringerer Bedeutung umfassen mag.

A. Hauptprocess.

a) Die Moleküle des chlorsauren Kalis zerfallen in Chlorkaliummoleküle und Sauerstoffmoleküle, ein Theil der Kraft, welche die Atome des Kaliums, des Chlors und des Sauerstoffs im chlorsauren Kali verband, wird dabei in Wärme umgesetzt. Zersetzungswärme, positiv.

b) Ein Theil des Sauerstoffs verbindet sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz zu Kohlensäure und Wasser. Verbrennungswärme, positiv.

c) Das Chlorkalium löst sich unter Wärmebindung in Wasser. Wärmetönung, negativ.

B. Nebenprocesse.

a) Die Ueberwindung des Druckes, welcher den entweichenden Gasen durch die Wassersäule des Calorimeters entgegengesetzt wird, erfordert den Aufwand einer gewissen Menge von lebendiger Kraft, um deren Wärmeäquivalent die beobachtete Wärme zu gering erscheint. Also negativ.

b) Ein Theil der gebildeten Kohlensäure wird vom Wasser unter Freiwerden von Wärme gelöst, positiv.

c) Die Verbrennungsgase entweichen im mit Wasserdampf gesättigten Zustande, negativ.

d) Der Rest der Zündschnur, sowie die zum Verschluss der Oeffnungen des Verbrennungscylinders dienenden Papierscheibchen nehmen an der Verbrennung Theil. Verbrennungswärme, positiv.

e) Ein Theil des Chlorkaliums entweicht als Dunstmasse, ohne gelöst zu werden, durch das Calorimeterwasser, positiv, da der negative Effect sub Ac dadurch verringert wird.

f) Unter Umständen bleibt ein Theil des Chlorkaliums bei der Bestimmung der Endtemperatur ungelöst. Positiver Effect aus gleichem Grunde wie sub Be.

Es stehen sich daher gegenüber:

+	—
Aa	Ac
Ab	Ba
Bb	Bc
Bd	
Be	
Bf.	

Die Differenz dieser positiven und negativen Werthe, von denen die ersteren immer bedeutend grösser als die letzteren sind, äussert sich in der Temperaturzunahme des Calorimeterwassers und in der Erwärmung des Apparates.

Da der Apparat in allen seinen vom Wasser benetzten Theilen zu Anfang und zu Ende des Versuchs nothwendiger Weise dieselbe Temperatur annehmen muss, wie das Wasser, so ist die Grösse der Wärmeaufnahme des Apparates in Rücksicht zu ziehen. Sie ist bedingt von der Grösse der Masse seiner einzelnen Theile und deren specifischer Wärme, ist daher verschieden für jedes einzelne Instrument, und muss für jedes besonders ermittelt werden. Sie lässt sich am einfachsten finden, indem man den Apparat in seinen einzelnen Theilen zusammenstellt, wie zu einem Verbrennungsversuch, selbstverständlich ohne die zu verbrennende Mischung, ihn eine bestimmte Temperatur annehmen lässt, am bequemsten die der umgebenden Luft, und dann die gleiche Menge von Wasser wie beim Verbrennungsversuch hineinbringt, aber dem Wasser eine andere, höhere oder geringere Temperatur giebt als dem Apparat. Hat sich die Temperatur zwischen Wasser und Apparat ausgeglichen, erkennbar daran, dass der Stand des Quecksilbers im Thermometer constant wird, so hat das Wasser so viel Wärme abgegeben oder aufgenommen, wie der Apparat seinerseits aufgenommen oder abgegeben hat, und es ergiebt sich daraus die Zahl der Calorien, welche dem Apparat zugeführt werden müssen, um seine Temperatur um ein bestimmtes Wärmeintervall zu

verändern. Z. B.: In einem Versuch war die Temperatur unseres Apparates = 15,99° (t_e), in denselben wurden 2000 Grm. Wasser von 23,28° (t_a) gebracht. Das Thermometer wurde stabil bei 22,80° (t_z).

Die Temperatur des Wassers war daher erniedrigt um 0,48° (t_d).

Die Temperatur des Apparates war erhöht um 6,81° (t_o).

Eine Temperaturabnahme von 2000 Grm. Wasser um 0,48° entspricht aber einem Werthe von

$$2000 . 0,48 = 960 \text{ Calorien.}$$

Also waren 960 Cal. erforderlich, um den Apparat um 6,81° zu erwärmen. Oder es sind $\frac{960}{6,81} = 141$ Cal. erforderlich, um den Apparat um 1° zu erwärmen. Da aber die Zuführung von 1 Calorie 1 Grm. Wasser um einen Grad erwärmt, so ist der Wärmewerth des Apparates nach diesem Versuch auch gleichwerthig mit dem von 141 Grm. Wasser. Die so gefundene Zahl ist der Wasserwerth (w) des Apparates.

In folgender Tabelle sind die Beobachtungen zusammengestellt, aus deren Mittel der Wasserwerth des von uns benutzten Apparates sich ergiebt:

	t_e	t_a	t_z	t_d	t_o	$t_d . 2000$	w
1	15,99	23,28	22,80	0,48	6,81	960	141
2	17,34	12,85	13,09	0,24	4,25	480	113
3	12,97	19,70	19,30	0,40	6,33	800	126
4	17,83	12,97	13,26	0,29	4,57	580	127
5	19,49	13,43	13,80	0,37	5,69	740	130
6	14,44	19,75	19,38	0,37	4,94	740	150
7	18,24	13,40	13,64	0,24	4,60	480	104
8	18,00	13,00	13,32	0,32	4,68	640	137
9	17,97	13,33	13,61	0,28	4,36	560	128

Mittel aller Beobachtungen w = 128.

Die Wärmemenge, welche bei den Verbrennungen auftritt, ist in Calorien ausgedrückt:

$$S = (G + w) . (t_z - t_a),$$

worin G das Gewicht des Calorimeterwassers, also 2000 Grm. und w der Wasserwerth des Calorimeters, also 128 Grm.

Um nun aus S die Verbrennungswärme V der organischen Substanz ableiten zu können, sind von S die sämmtlichen Wärmemengen, welche aus den, unter positivem Vorzeichen oben zusammengestellten Processen hervorgehen, mit Ausnahme von Ab, welches die gesuchte Grösse für V ist, in Abzug zu bringen, während die Wärmemengen der unter dem negativen Vorzeichen zusammengestellten Processe hinzuzuaddiren sind.

Sehen wir, wie weit diese Werthe sich ermitteln lassen:

Aa. Die Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis bei dem Processe $KClO_3 = KCl + O_3$ ist nach Thomsen[1]) = 9713 Cal. pro Grammmolekül, oder = 79,2 Cal. pro Grm. Da in allen unseren Versuchen 13,34 Grm. chlorsaures Kali zur Verwendung kommen, so resultirt hieraus eine Wärme von . . . . + 1057 Cal.

Da alle Versuche, in denen nicht 99 Proc. des angewandten chlorsauren Kalis zersetzt wurden, verworfen werden, so kann hier ein Fehler von 10 Cal., der sich aber stets in negativer Richtung geltend machen muss, eintreten.

Ac. Die Wärmetönung, welche beim Lösen des Chlorkaliums eintritt, ist vielfach bestimmt worden. Wir benutzen die von von Rechenberg[2]) gefundene Zahl — 4426, weil diese mit unserem Calorimeter ermittelt und ausserdem mit den Resultaten anderer Beobachter in vollem Einklang steht. Sie entspricht 59,3 Cal. pro Grm. Chlorkalium. Die angewandte Menge des chlorsauren Kalis liefert bei der Zersetzung 8,12 Grm. Chlorkalium. Die Wärmetönung beträgt daher . . . . . . — 482 Cal.

Ba. Da die Höhe der Wassersäule, durch welche die Gase sich ihren Weg bahnen müssen, etwa 20 Cm. beträgt, also noch nicht den Druck einer Quecksilbersäule von 2 Mm. erreicht, so ist dieser Werth zu vernachlässigen, da er weit

---

1) Dies. Journ. [2] 11, 138.

2) S. die folg. Untersuchung S. 143.

geringer ist als der Einfluss, welcher durch die Schwankungen des Luftdruckes herbeigeführt wird.

Bb. Von der gebildeten Kohlensäure wird ein Theil von dem Calorimeterwasser zurückgehalten. Die Menge derselben ist aber eine verschiedene, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase durch das Wasser passiren. Bei einem Versuche, in welchem 1,5 Grm. Stärkemehl verbrannt wurden, enthielten 2000 Grm. Calorimeterwasser 0,151 Grm. Kohlensäure. Nach Thomsen[1]) beträgt die Lösungswärme der Kohlensäure 5880 Cal. pro Grammmolekül, folglich pro Grm. 134 Cal. Nehmen wir die Zahl 0,151 Grm. Kohlensäure als dem Durchschnitt entsprechend an, so ist hierfür eine Wärmeproduction zu rechnen von . . . + 20 Cal.

Bc. Der Wärmewerth des von den Gasen entführten Wasserdampfes ist ebenfalls keine constante Grösse, er ist abhängig von der Menge der gebildeten Gase und von dem Sättigungszustand derselben. Nehmen wir an, dass dieselben sich vollständig mit Feuchtigkeit sättigen. Die von uns verwandte Menge von chlorsaurem Kali giebt bei der Zersetzung 5,22 Grm. Sauerstoff ab, welche bei einer Temperatur des Calorimeterwassers von 20° ein Volum von 3918 Ccm. annehmen. Der Sauerstoff wird zum Theil verbraucht zur Bildung von Kohlensäure, ohne dass das Volum des Gases dadurch verringert wird, zum Theil findet ein Verbrauch von Sauerstoff statt zur Oxydation des Wasserstoffs der verbrennenden Substanz, wodurch das Volum der Gase entsprechend vermindert wird. Die Menge des hierfür verbrauchten Sauerstoffs ist in jeder zu verbrennenden Substanz verschieden, je nach dem Gehalt an Wasserstoff derselben und je nachdem sie reicher oder ärmer an Sauerstoff ist. Es mag die Annahme gestattet sein, dass bei jeder Verbrennung durchschnittlich ein Gasvolum von 3500 Ccm. verbleibe, welches sich beim Durchtritt durch das Calorimeterwasser mit Feuchtigkeit sättige. Bei einer Temperatur von 20° nimmt 1 Liter Luft 17,159 Mgrm. Wasserdampf auf, also die 3,5 L. der entweichenden Gase 0,060 Grm. Wasser-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 713.

dampf. Da die Dampfwärme des Wasserdampfes bei 20°
= 592 Cal., so entspricht die Bildung, oder, was für unsere
Zwecke dasselbe ist, die nicht erfolgende Condensation von
0,06 Grm. Wasserdampf einem Wärmeverlust von — 36 Cal.

Bd. Für die Menge der Substanz der Papierscheibchen
und des Restes der Zündschnur kann ein Werth von 0,015
Grm. Cellulose in Rechnung gestellt werden. Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Cellulose ist, nach eigenen Versuchen = 4276 Cal. Obiges Quantum entspricht daher einer
Wärmeproduction von . . . + 64 Cal.

Be. Bei allen Verbrennungen entweicht mit den Verbrennungsprodukten, wie oben erwähnt, Chlorkalium. Es ist
dies offenbar darauf zurückzuführen, dass bei der Verbrennungstemperatur Chlorkalium verdampft, dieser Dampf giebt
beim Passiren durch das Wasser seine Wärme ab, das Chlorkalium kehrt dabei in den festen Zustand zurück, ohne aber
bei dem raschen Durchtritt der Gase Zeit zu haben, sich
vollständig zu lösen. Es ist in diesem Zustande mit dem
Schnee zu vergleichen, der durch warme Luft fällt, ohne
dabei zu schmelzen. Der Vergleich mit dem Schnee trifft
auch äusserlich zu, insofern als die Masse, die bis dahin als
Chlorkaliumdunst bezeichnet ist, sich rasch senkt und dann
als weisser Anflug sich auf alle, das Calorimeter umgebende
Gegenstände ablagert. Es kann daher kein Zweifel obwalten,
dass man es hier mit einer festen, von den Gasen mechanisch fortgerissenen, nicht mit einer dampfförmigen Substanz
zu thun hat. Es ist daher der nicht zur Geltung gekommenen negativen Lösungswärme einer entsprechenden Menge
von Chlorkalium Rechnung zu tragen.

Bei der Verbrennung von Substanzen von geringem
Wärmewerth ist der Verlust an Chlorkalium gering, so dass
er füglich vernachlässigt werden kann. Bei anderen, z. B.
bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ist aber die
Ermittelung dieses Verlustes nicht zu umgehen. Sie ist auf
einfache Weise auszuführen.

Von dem Calorimeterwasser verdampft man, nachdem
die Lösung des Chlorkaliums sich vollzogen hat, einen beliebigen Theil, z. B. 500 Ccm., zur Trockne und wägt den

Rückstand. Derselbe besteht aus Chlorkalium und etwa unzersetzt gebliebenem chlorsaurem Kali. Darin wird durch Titriren mit Silberlösung die Menge des Chlors bestimmt, welche in Form von Chlorkalium vorhanden ist. Die Differenz des Gewichtes des Trockenrückstandes und des gefundenen Chlorkaliums giebt die Menge des unzersetzt gebliebenen chlorsauren Kalis. Letzteres, auf Chlorkalium umgerechnet und zu dem durch Titriren gefundenen Chlorkalium hinzuaddirt, und die Summe beider, nachdem dieselbe für das Volum des angewandten Wassers berechnet ist, von 8,12 Grm., oder der Menge des dem angewandten chlorsauren Kali äquivalenten Chlorkalium abgezogen, giebt die Menge des Chlorkaliumdunstes, dessen Wärmewerth als Correction in Rechnung gestellt wird.

Bf. Die Menge des Chlorkaliums, welches beim Ablesen der Endtemperatur nicht gelöst ist, wird, wie oben beschrieben, bestimmt. Es kann in vielen Fällen zweckmässig sein, die vollständige Lösung des Chlorkaliums nicht abzuwarten, sondern die Temperatur in diesem Stadium festzustellen und dann durch Correction für die Lösungswärme einer entsprechenden Menge von Chlorkalium die wirkliche Endtemperatur zu ermitteln.

Vergleichen wir nunmehr die Grössen der berechneten Resultate der einzelnen nach der positiven oder negativen Seite wirkenden Processe unter einander:

Positiv.

Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis	1057	Cal.
Lösungswärme der Kohlensäure	20	„
Verbrennungswärme der Zündschnur etc.	64	„
Zusammen	1141	Cal.

Negativ.

Wärmetönung des Chlorkaliums	482	Cal.
Wärmewerth des Wasserdampfes	36	„
Zusammen	518	Cal.

Die Differenz beider Summen oder 1141 — 518 = + 623 Cal. ist daher von dem Werthe S unserer obigen Gleichung

abzuziehen, um den Wärmewerth V der verbrannten Substanz zu finden.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die bedeutendste in die Rechnung eingeführte Grösse, die Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis, auf einer nicht absolut sicheren Grundlage ruht, insofern als Thomsen's Zahl 9713 Cal. das Mittel aus zwei Beobachtungen ist, von denen die eine 9547 Cal., die andere 9880 Cal. für die Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis ergab. Auf unsere Verhältnisse übertragen, ist die Zahl 1057 Cal., ein Mittelwerth der Zahlen 1039 und 1075 Cal., es kann daher auch die Zahl + 623 Cal. um ± 18 Cal. zu hoch oder zu niedrig sein, sie kann möglicher Weise in den Grenzen von + 605 und + 641 liegen.

Jedenfalls bietet aber diese ganze Berechnung die Möglichkeit, und Weiteres ist ihr Zweck nicht, der Controle einer auf experimentellem Wege zu suchenden Correctionszahl, durch welche alle aus den verschiedensten Ursachen hervorgehenden Fehler eliminirt werden können.

Führt man zwei Verbrennungen aus, bei denen alle sonstigen Bedingungen absolut gleich sind, bei denen aber die Mengen der verbrannten Substanz verschieden sind, so wird die in beiden Fällen erhaltene Menge von Wärme um so viel verschieden sein, als dem Wärmewerth der Differenz der Mengen der verbrannten Substanz entspricht. Es sei in einem Falle die Substanz = M Gramm und habe im Calorimeter W Calorien geliefert; in einem anderen Falle habe M + n Gramm Substanz W + x Calorien geliefert, so ist offenbar der Werth x Calorien dem Verbrennungswerth V von n Gramm Substanz entsprechend, oder

$$\frac{M}{n} \cdot x$$

ist der Verbrennungswerth V für M Grm. Substanz. Wird dieser von dem direct beobachteten Werth S abgezogen, so verbleibt eine Zahl, welche die Summe sämmtlicher, durch andere als den Verbrennungsprocess bewirkten, nach der positiven wie der negativen Seite hin sich geltend machenden Vorgänge umfasst.

Erhält man auf diese Weise bei der Combination einer genügenden Anzahl von verschiedenen Beobachtungen, abgeleitet aus den Verbrennungen verschiedener, in ihrem Wärmewerth sich möglichst fern stehenden Substanzen, Zahlen von genügender Uebereinstimmung, so ist man wohl berechtigt, aus diesen einen Mittelwerth zu ziehen, der als Correctionszahl von dem beobachteten Werthe von S in Abzug zu bringen ist, um damit den Verbrennungswerth der Substanz zu finden. Diese Versuche sind von uns für Zucker, Weinsäure und Naphtalin ausgeführt worden und ergaben folgende Resultate:

1) Rohrzucker.

a) Bei der Verbrennung von 1,25 Grm. Rohrzucker wurden in acht Bestimmungen für den Werth S folgende Zahlen erhalten:

5724 Cal.
5724 „
5746 „
5724 „
5767 „
5767 „
5767 „
5767 „

Mittel 5748 Cal.

b) Die Verbrennung von 1,5 Grm. Rohrzucker ergab in vier Bestimmungen:

6767 Cal.
6788 „
6778 „
6788 „

Mittel 6780 Cal.

c) 1,75 Grm. Rohrzucker ergaben bei fünf Bestimmungen:

7810 Cal.
7810 „
7820 „
7799 „
7810 „

Mittel 7810 Cal.

Combinirt man den Werth für S in dem Versuch sub a mit dem des Versuchs b, so ist:

a. 1,25 Grm. Rohrzucker = 5748 Cal.
b. 1,25 Grm. + 0,25 Grm. Rohrzucker = 5748 + 1032 Cal.

$$V \cdot 0,25 = 1032 \text{ Cal.}$$

und

$$\frac{1,25}{0,25} \cdot 1032 = 5160 \text{ Cal.}$$

ferner

$$5748 - 5160 = 588 \text{ Cal.}$$

Combinirt man den Versuch b mit c, so ist:

b. 1,5 Grm. Rohrzucker = 6780 Cal.
c. 1,5 + 0,25 Grm. Rohrzucker = 6780 + 1030 Cal.

$$V \cdot 0,25 = 1030 \text{ Cal.}$$

und

$$\frac{1,5}{0,25} \cdot 1030 = 6180 \text{ Cal.}$$

ferner

$$6780 - 6180 = 600 \text{ Cal.}$$

2) Weinsäure.

a) 2,50 Grm. Weinsäure ergaben in vier Bestimmungen:

4182 Cal.
4129 „
4129 „
4150 „

Mittel 4148 Cal.

b) 3,00 Grm. Weinsäure ergaben in drei Bestimmungen:

4841 Cal.
4852 „
4873 „

Mittel 4855 Cal.

c) 4,00 Grm. Weinsäure ergaben in drei Bestimmungen:

6299 Cal.
6278 „
6278 „

Mittel 6285 Cal.

Combination von a und b:

a. 2,50 Grm. Weinsäure = 4148 Cal.
b. 2,50 + 0,50 Grm. Weinsäure = 4148 + 707 Cal.

$$V \cdot 0,5 = 707 \text{ Cal.}$$

und

$$\frac{2,50}{0,5} \cdot 707 = 3535 \text{ Cal.}$$

ferner

$$4148 - 3535 = 613 \text{ Cal.}$$

Combination von b und c:

b. 3,00 Grm. Weinsäure = 4855 Cal.
c. 3,00 + 1,00 Grm. Weinsäure = 4855 + 1430 Cal.

$$V . 1,0 = 1430 \text{ Cal.}$$

und

$$\frac{3,00}{1,00} \cdot 1430 = 4290 \text{ Cal.},$$

ferner

$$4855 - 4290 = 565 \text{ Cal.}$$

3) Naphtalin.

a) 0,8 Grm. Naphtalin ergaben in drei Bestimmungen:

	8434 Cal.
	8423 „
	8457 „
Mittel	8438 Cal.

b) 1,0 Grm. Naphtalin gab in zwei Bestimmungen:

	10383 Cal.
	10389 „
Mittel	10386 Cal.

Combination a und b:

0,8 Grm. Naphtalin = 8438 Cal.
0,8 + 0,2 Grm. Naphtalin = 8438 + 1948 Cal.

$$V . 0,2 = 1948 \text{ Cal.},$$

$$\frac{0,8}{0,2} \cdot 1948 = 7792 \text{ Cal.},$$

$$8438 - 7792 = 646 \text{ Cal.}$$

Die in diesen drei Versuchsreihen gefundenen Zahlen:

1) für Zucker	588 Cal.
	600 „
2) für Weinsäure	613 „
	565 „
3) für Naphtalin	646 „

umfassen daher den positiven Wärmewerth der sämmtlichen Processe, welche sich bei der Verbrennung vollziehen, nachdem der Wärmewerth der verbrannten organischen Substanz eliminirt worden ist.

Bei diesen Zahlen liegt zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Werthe 646 und 565 ein Intervall von 81 Cal. Dieses kann auf den ersten Blick so gross erscheinen, dass man sich berechtigt fühlen könnte, den Zahlen jede Bedeutung und jede Verwerthbarkeit abzusprechen. Berücksichtigt

man aber die Methode der Ermittelung, bei welcher jeder geringste Fehler sich um das Vielfache multiplicirt, so wird jenes Bedenken schwinden. Es sei beispielsweise bei der Bestimmung ein Beobachtungsfehler beim Ablesen des Thermometers von 0,01° gemacht worden, so trägt dieses auf den Anfangswerth für S, von dem bei der Berechnung ausgegangen ist, 20 Cal. aus, auf das Schlussresultat kann diese Differenz aber 80—100 Cal. und mehr betragen, je nach dem Verhältniss der Differenzen der Gewichte der angewandten Substanzen. Es ist daher eher zu verwundern, dass nicht noch grössere Differenzen beobachtet worden sind, und es zeigen dieselben, dass die Prämisse, von der ausgegangen ist, richtig war, dass nämlich, wie verschieden auch die Verbrennungswärme der angewandten Substanz sei, doch stets bei Verwendung von 13,34 Grm. chlorsaurem Kali und unter Innehaltung derselben Versuchsbedingungen eine Wärmemenge producirt werde, die sich ausdrücken lässt durch:

$$V + v,$$

worin V der Wärmewerth der verbrannten Substanz und v eine Constante, deren Grösse dem Mittelwerth unserer Zahlen, nämlich 602 Cal. gleichgesetzt werden kann. Demnach wird also die Verbrennungswärme der untersuchten Substanz:

$$V = S - 602.$$

Vergleicht man nun noch die Zahl 602 mit der vorher durch Rechnung gefundenen Zahl 623, so ergiebt sich auch hier wieder die vollkommenste Uebereinstimmung.

Auf ähnliche Weise wurde die Correctionszahl von Frankland ermittelt. Derselbe verwandte dazu einen doppelwandigen Verbrennungscylinder, dessen Innenraum mit 9,75 Grm. chlorsaurem Kali und Braunstein (8:1) gefüllt wurde, während der ringförmige, zwischen den beiden Wandungen befindliche Raum eine Mischung von 1 Grm. Wallrath und 9,75 Grm. chlorsaurem Kali und Braunstein aufnahm. Die Verbrennungswärme der Wallrathmischung war vorher bestimmt. Bei im Calorimeter ausgeführten Verbren-

nungen bewirkte die von der Wallrathmischung entwickelte Wärme die vollständige Zersetzung des im Innenraum befindlichen chlorsauren Kalis, das Calorimeterwasser enthielt nach beendigter Verbrennung keine Spur von unzersetztem chlorsaurem Kali. Das Plus an Wärme, welches bei diesen Verbrennungen, im Vergleich zu denen der blossen Wallrathmischung, erhalten wurde, musste daher der Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis und der sonstigen Processe entsprechen, musste daher die bei Anwendung von 9,75 Grm. chlorsaurem Kali anzubringende Correctionszahl liefern. In fünf Versuchen fand Frankland folgende Zahlen:

1.	340
2.	300
3.	375
4.	438
5.	438
Im Mittel	378

Ferner wurde die Verbrennungswärme einer Mischung von 1 Grm. Stärkemehl und 9,75 Grm. chlorsaurem Kali und Braunstein mit der Wärme verglichen, welche beim Verbrennen von 1 Grm. Stärkemehl in Sauerstoff erhalten wurde, und dabei die Zahl 326 Cal. gefunden.

Auf welche Weise die Bestimmung der Verbrennungswärme des Stärkemehles im Sauerstoff ermittelt wurde, ist nicht angegeben.

Endlich wurde noch die Verbrennungswärme von 1 Grm. Phenol mit derselben Menge von chlorsaurem Kali, wie oben, ermittelt und diese mit dem von Favre und Silbermann gefundenen Verbrennungswerthe des Phenols verglichen. Es ergab sich eine Differenz zwischen beiden von 341 Cal.

Frankland nimmt den Mittelwerth der fünf Versuche 378 Cal. als Correctionszahl an. Vergleichen wir nun auch diese mit unserer Zahl von 602 Cal. Unsere Versuche unterscheiden sich von denen Frankland's durch die verschiedene Menge des chlorsauren Kalis und ferner dadurch, dass in unseren Versuchen noch die Papierscheibchen, die zum Verschluss der Oeffnungen des Cylinders dienen, zur Ver-

brennung kommen. Um beide Zahlen mit einander vergleichen zu können, ist daher zunächst die Verbrennungswärme der Papierscheibchen von unserer Zahl 602 in Abzug zu bringen. Das Gewicht der Papierscheibchen beträgt 12,6 Mgrm., die Verbrennungswärme von 1 Grm. Cellulose 4276 Cal., die Verbrennungswärme der Papierscheibchen ist daher 54 Cal. Um diesen Betrag wird unsere Correctionszahl höher sein müssen als die Frankland's, wenn unter sonst gleichen Umständen gearbeitet wäre. Es verbleibt demnach 602 — 54 = 548.

Frankland verwandte 9,75 Grm. chlorsaures Kali, während in unseren Versuchen 13,34 Grm. gebraucht werden, es würde demnach unter Zugrundelegung unserer Beobachtungszahlen die Correctionszahl für Frankland's Versuche werden:

$$\frac{548 \,.\, 9{,}75}{13{,}34} = 401 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl steht aber der Frankland'schen Durchschnittszahl sehr nahe und liegt vollständig innerhalb der von ihm direct beobachteten Werthe. Wenn man das Resultat des zweiten Versuches, welches von den übrigen am weitesten abweicht, als wahrscheinlich fehlerhaft streicht, und das Mittel aus den vier übrigen Versuchen nimmt, so erhält man die Durchschnittszahl 398 Cal., also einen Werth, der mit unseren Beobachtungen zusammenfällt.

Nach der beschriebenen Methode sind bereits die Verbrennungswärmen einer grossen Anzahl von chemischen Verbindungen festgestellt worden, deren Resultate demnächst von Herrn Assistent von Rechenberg publicirt werden sollen. Von denselben möge hier nur noch Folgendes erwähnt werden.

Die Methode ist nicht unmittelbar anwendbar für solche Substanzen, welche eine geringe Verbrennungswärme haben und leicht flüchtig sind. Bei der Verbrennung von Oxalsäure verdampft ein grosser Theil derselben im unzersetzten Zustande und greift dabei das Metall unter Bildung von Kupfersalz stark an. Dasselbe gilt von der Bernsteinsäure.

Man erhält ganz unbrauchbare Resultate bei der Verbrennung von Harnstoff und Hippursäure. Diese Körper zerfallen dabei, wenn sie für sich verbrannt werden, nicht gerade auf in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, sondern es entstehen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Es entweichen rothe Dämpfe in reichlicher Masse, es entsteht Salpetersäure, die ihrerseits wieder das Kupfer angreift und Metallsalz bildet. Wie weit bei diesen Processen negativ und positiv wirkende Vorgänge sich gegenseitig ausgleichen, wie weit die einen oder die anderen das Uebergewicht haben, ist absolut nicht festzustellen.

Da aber die Verbrennung des Harnstoffs die Grundlage ist, von welcher Frankland bei seiner Berechnung des Wärmewerthes der Nahrungsmittel, und, davon abgeleitet, des Arbeitswerthes derselben ausgeht, so können dessen Zahlen als exact nicht gelten.

Es lassen sich jedoch mittelst dieser Methode auch für die genannten Körper durch Anwendung eines einfachen Kunstgriffes richtige Resultate erzielen. Eine Verflüchtigung unzersetzter Oxalsäure oder Bernsteinsäure, die Bildung von Nitroverbindungen bei der Verbrennung von Harnstoff und Hippursäure findet nicht mehr statt, oder wird auf ein zu vernachlässigendes Minimum reducirt, wenn man die Verbrennungstemperatur höher legt, als dem Wärmewerth dieser Substanzen entspricht. Dies kann auf leichte Weise geschehen, indem man dem zu verbrennenden Körper eine bestimmte Menge von Naphtalin, Anthracen oder irgend einer Substanz von hohem, aber bekanntem Wärmewerth zufügt. Es werden dadurch jene Verbindungen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht und verbrennen dann geradeauf zu Kohlensäure und Wasser oder Kohlensäure, Wasser und Stickstoff.

Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser;

von

v. Rechenberg.

(Mittheilungen des landwirthschaftlich-physiologischen Institutes der Universität Leipzig.)

Veranlasst durch die Mittheilung von Julius Thomsen[1]: „Ueber Genauigkeit thermochemischer Zahlenresultate" gebe ich in Folgendem als Bruchstück aus einer grösseren, noch nicht vollendeten thermochemischen Arbeit das Resultat meiner Untersuchung über die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser, die unter fast genau denselben Verhältnissen ausgeführt worden ist, unter welchen J. Thomsen gearbeitet hat. Bezüglich der Methode sei auf eine später folgende Abhandlung verwiesen; als Calorimeter wurde der in vorstehender Arbeit beschriebene Apparat verwandt. Es möge zuvor betont sein, dass das Chlorkalium, gewonnen aus der Zersetzung von chlorsaurem Kali mittelst Braunstein, völlig rein war und nur vollständig wasserfrei verwendet wurde. Zur Berechnung der Resultate wurden die Gleichungen aufgestellt:

$$s = \left[(G + g)\, w + W\right] \left[t_a - t_z\right]$$

und

$$S = \frac{s}{g} \cdot 74{,}6,$$

in welchen Gleichungen bedeutet:

- t_a: die Anfangstemperatur,
- t_z: die Endtemperatur,
- $t_a - t_z$: den Temperaturintervall,
- G: das Gewicht des Wassers = 2000 Grm.,
- w: die specifische Wärme der Lösung für G : g. Sie ist nach J. Thomsen[2]) = 0,97 und nach A. Winkelmann[3]) = 0,973,
- W: den Wärmewerth des Apparates = 128,

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2183.

2) Pogg. Ann. **142**, 337.

3) Daselbst **149**, 21.

s: den Wärmeeffect für g,

S: den Wärmeeffect für 1 Mol. Chlorkalium.

Ausdrücklich muss bemerkt werden, dass die Werthe von s und S nur unter den angegebenen Verhältnissen gelten sollen, nämlich für das Gewichtsverhältniss der Lösung 2,07 % und für die Temperatur von ca. 17—20°. Für die folgende Versuchstabelle sei noch hinzugefügt, dass S die Temperatur der umgebenden Luft bezeichnet, und dass ich nach dem Vorgange aller früheren thermochemischen Untersuchungen unter einer Calorie die Wärmemenge verstehe, welche erforderlich ist, um 1 Grm. Wasser um 1° in der Temperatur zu erhöhen.

Versuchstabelle.

No.	T.	t_a	t_z	$t_a - t_z$	w = 0,97 s	w = 0,97 S	S im Mittel für w = 0,97	S im Mittel für w = 0,973
					Cal.	Cal.	Cal.	Cal.
1	16°,6	17°,075	15°,900	1°,175	— 2477	— 4459		
2	18,1	18,685	17,535	1,150	— 2424	— 4364		
3	19,8	20,300	19,125	1,175	— 2477	— 4459		
4	19,6	20,125	18,975	1,150	— 2424	— 4364	— 4421	— 4434
5	19,4	19,915	18,745	1,170	— 2467	— 4442		
6	19,2	19,840	18,665	1,175	— 2477	— 4459		
7	19,3	19,905	18,745	1,160	— 2446	— 4402		

Wie die Tabelle zeigt, ist in Folge von Beobachtungsfehlern die grösste Differenz 0°,025, welche für S einer Differenz von 95 Cal. entspricht. Zur Beurtheilung, zu welchen Differenzen hier Fehlerquellen führen können, Fehlerquellen, die zwar durch die grösste Sorgfalt sehr verringert, doch nie ganz vermieden werden können, führe ich die Resultate verschiedener Forscher an. Die Tabelle ist so angelegt, dass zu den Daten eines jeden Forschers der für genau dieselben Verhältnisse geltende Wärmeeffect daneben gesetzt ist, welcher aus den von A. Winkelmann[1]) gegebenen Relationen nach der Voraussetzung von mir berechnet worden ist, dass bei gleichem Gewichtsverhältnisse der Lösung mit steigender Temperatur der Wärmewerth proportional abnimmt. Dass diese Voraussetzung eine erfahrungsgemäss

[1]) Pogg. Ann, **149**, 1.

zutreffende ist, möge zuvor eine Vergleichung zeigen von Werthen, die von A. Winkelmann theils direct gefunden, theils nach seinen gegebenen Formeln berechnet sind mit solchen, welche ich nach obiger Voraussetzung berechnet habe.

No.	Temperatur.	Lösungsverh.	Wärmeeffect für 1 Grm. KCl von A. W. angegeben.	Wärmeeffect für 1 Grm. KCl von mir berechnet.
1	28°,111	3,04 %	— 54,4 Cal.	— 54,6 Cal.
2	56,292	„	— 42,48 „	— 42,2 „
3	6,166	11,6 %	— 59,13 „	— 59,30 „
4	26,692	„	— 52,44 „	— 52,09 „

Da A. Winkelmann in seiner Abhandlung für jedes Lösungsverhältniss die betreffenden Wärmewerthe von 0° und von 50° angegeben hat, konnte die Berechnung für alle Verhältnisse durchgeführt werden.

		Temperatur.	Lösungsverhältniss.	Wärmeeffect für 1 Molekül.	Für angegebene Temp. u. Lösungsw. Dasselbe nach A. W. berechnet.	Differenz.
			%	Cal.	Cal.	Cal.
1	J. Thomsen[1])	18°	2,07	— 4440	— 4455	15
	„ [2])	18°	2,07	— 4413		42
2	v. Rechenberg[3])	17—20°	2,07	— 4425	— 4448	23
3	Berthelot[4])	nicht genannt	1—2	— 4190	— 4476 [6])	286
4	Favre u. Valson[4])	15°	7,45	— 4462	— 4331	131
5	Rüdorff[5])	13°	28,6	— 3291	— 3905	614
6	A. Winkelmann	0°	2,07	— 5142	—	—
7	„	50°	2,07	— 3364	—	—

Hiernach ist Uebereinstimmung zwischen den Werthen von J. Thomsen, A. Winkelmann und dem meinigen.

1) Dies. Journ. [2] **11**, 140.
2) Daselbst [2] **17**, 166.
3) Compt. rend. **77**, 26
4) Daselbst **77**, 802.
5) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 68.
6) Für die Berechnung ist die Temperatur 18° angenommen.

Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes;

von

Th. Thomsen.

Man hat schon lange gewusst, dass das Holz der Bäume, selbst wenn es mit neutralen Lösungsmitteln ausgezogen worden ist, der Zusammensetzung nach wesentlich von der Cellulose abweicht, wie diese in der Baumwolle, dem Hollundermark u. dgl. vorkommt. Denn schon im Jahre 1839 gab Payen[1]) an, dieser Stoff enthalte 44 Proc. Kohlenstoff, das Holz aber 54 Proc., ferner, dass die Holzsubstanz ausser der Cellulose eine incrustirende Substanz enthalte, welche sich mit Salpetersäure ausziehen lasse. Ob nun gleich der Kohlenstoffgehalt des Holzes vielen Analysen zufolge nur äusserst selten die angegebene Grösse erreicht, so ist es doch keinem Zweifel unterworfen, dass diese incrustirende Substanz verhältnissmässig reich an Kohlenstoff sein muss. Ueber ihre Natur giebt es aber sehr verschiedene Angaben, indem Einige sie als ein Gemenge mehrerer Körper betrachten (Payen unterscheidet dieser 4, welche sich in verschiedener Weise gegen die Lösungsmittel verhalten), während Andere die incrustirende Substanz als einen reinen Stoff betrachten und ihr eine chemische Formel geben, so wie noch im Jahre 1857 Schulze[2]), und J. Erdmann[3]) spricht im Jahre 1867 dieselbe Ansicht aus, ja drückt sogar mit einer Formel die Zusammensetzung des mit verdünnter Essigsäure und neutralen Lösungsmitteln gereinigten Holzes des „Pinus abies", welches er „Glykolignose" nennt, aus.

Dass es so verschiedene Ansichten über die Natur der incrustirenden Substanz giebt, ist wohl zum Theil dadurch verursacht, dass man zur Untersuchung so kräftig wirkende chemische Mittel verwendet hat, dass die Bestandtheile des

[1]) Compt. rend. **8**, 51.
[2]) Chem. Centr. 1857.
[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. **5**, 223.

Holzes dadurch in verschiedener Weise verändert worden sind. Ich glaube aber hinzufügen zu können, dass man überhaupt zu allgemeine Schlüsse gezogen hat, indem der grosse Unterschied, welchen die verschiedenen Holzarten auch in chemischer Beziehung zeigen, nicht hinreichend beachtet worden ist. Als ich vor einigen Jahren mit Birkenholz experimentirte, überraschte mich die grosse Menge, welche sich in kalter verdünnter Natronlauge löst und aus der Lösung wieder ausfällt, wenn diese mit einer verdünnten Säure übersättigt oder mit Alkohol vermischt wird, und ich fühlte mich dadurch aufgefordert, dieses Verhältniss näher zu untersuchen. Weil das Tannenholz sich ganz anders verhielt, indem es fast gar nicht von der Natronlauge angegriffen wird, glaubte ich eine dem Birkenholze eigenthümliche Substanz gefunden zu haben und arbeitete daher anfangs hauptsächlich mit dieser Holzart; erst später wurde es mir klar, dass ich hier gleich Repräsentanten zweier Gruppen von Holzarten getroffen hatte, welche nicht nur in botanischer, sondern auch in chemischer Beziehung wesentlich verschieden sind. Dieses Verhältniss ist, so weit mir bekannt, früher noch nicht mit Bestimmtheit hervorgehoben worden, und ich glaube, dass diesem Umstande ein wesentlicher Antheil an der Verschiedenheit der Angaben über die Zusammensetzung des Holzes zuzuschreiben ist. Wie oben bemerkt, ist es aber wahrscheinlich, dass auch die verschiedene Anwendung kräftig wirkender Agentien hier einen Einfluss ausgeübt hat. Ich habe deshalb bei den unten beschriebenen Versuchen das Holz immer bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und, so weit möglich, ohne Anwendung von Säuren. Vielleicht wird die Untersuchung des Holzes sich in dieser Weise nicht beendigen lassen; aber es wird aus den unten angeführten Versuchen hervorgehen, dass sich die Scheidung wenigstens theilweise auf diesem Wege bewerkstelligen lässt; eine Elementaranalyse der Extracte und Reste wird dann weitere Andeutungen liefern können. Es ist mir u. A. durch diese Behandlungsweise gelungen, durch verdünnte Natronlauge aus dem Holze der verschiedenen Laubbäume wechselnde, immer aber sehr bedeutende Mengen (8—26 Proc.) einer mit

der Cellulose isomeren Substanz auszuziehen; diese Verbindung, welche sich in ihren Eigenschaften am nächsten den unlöslichen Gummiarten anschliesst, werde ich vorläufig als „Holzgummi" bezeichnen, ob es sich gleich in mehreren Beziehungen von der gewöhnlichen Gummisäure unterscheidet. Die Isomerie mit der Cellulose ermöglicht, dass die Menge des Holzgummis bei constanter Zusammensetzung der Holzmasse bedeutend variiren kann, und es lassen sich in der That trotz der ziemlich übereinstimmenden Resultate, welche die Elementaranalyse der verschiedenen Holzarten giebt, wesentliche chemische Unterschiede constatiren, welche vielleicht einen Beitrag zur Erklärung gewisser physikalischer Unterschiede liefern können.

In der nicht sehr reichhaltigen chemischen Literatur, welche die Zusammensetzung des Holzes bespricht, habe ich nur eine Arbeit gefunden, die mit der von mir gewählten Untersuchungsmethode einigermaassen übereinstimmt und auch im Wesentlichen dasselbe Resultat gegeben hat, die aber merkwürdiger Weise fast gar nicht berücksichtigt worden ist. Es ist dies eine Untersuchung von Poumarède und Figuier[1]) über die Cellulose und eine diese im Holzkörper begleitende „Pektinsubstanz"[2]), im Jahre 1847 veröffentlicht. Geraspeltes Holz von Pappel und Buche wurde mit kaltem und siedendem Wasser gewaschen und darauf 24 Stunden lang mit Seifensiederlauge in Berührung gelassen. Die alkalische Flüssigkeit wurde verdünnt, sorgfältig vom Bodensatze abgegossen und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Durch den Einfluss des gebildeten Chlornatriums setzte sich die gallertartige Substanz leicht ab. Nach gehörigem Waschen mit destillirtem Wasser wurde sie in schwacher Natronlösung aufgelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wurde von Neuem durch Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether

---

1) Journ. Pharm. **12**, 81. — Dies. Journ. **42**, 25. — Ann. Chem. Pharm. **64**, 387.

2) Nach Frémy werden aus dem Holze durch verdünnte Kalilauge Tannin, Albumin- und Pektinstoffe ausgezogen. (Compt. rend. **48**, 864.)

ausgezogen und darauf getrocknet. Zuletzt wurde er abermals in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst, mit Essigsäure und Alkohol gefällt und nochmals mit Alkohol und Aether ausgezogen. Die so dargestellte Substanz enthielt keinen Stickstoff, und die Analyse zeigte die Zusammensetzung der Cellulose. In warmem Wasser zertheilte sie sich nach einiger Zeit und bildete eine schleimige Flüssigkeit; durch Jod wurde sie nicht gefärbt. Kali und Natron löste sie leicht auf; aus dieser Lösung wurde sie durch Säuren gallertartig niedergeschlagen. „Um alle ihre Eigenschaften kurz zusammenzufassen, braucht man nur zu sagen, dass sie alle Eigenschaften des Pektins oder der pektischen Säure besitzt."

Diese „Pektinsubstanz" ist derselbe Körper, den ich in der vorliegenden Arbeit näher untersucht habe, und die Isomerie mit der Cellulose stimmt ebenfalls mit meinen Resultaten überein. Wie oben bemerkt, ist aber die Arbeit von Poumarède und Figuier von späteren Forschern fast unbeachtet geblieben, vielleicht weil die Verfasser, auf einige Analysen von Pektin mit grossen Aschemengen fussend, die genannte Substanz als einen Pektinkörper betrachten, eine Ansicht, die sogleich von Fremy verworfen wurde.

Uebrigens sind die Pektinkörper in der chemischen Literatur nicht selten als Kohlehydrate betrachtet worden. Noch im Jahre 1877 fragt E. Reichardt in einer längeren kritischen Abhandlung über die Gruppe der Pektinkörper[1]), ob die Pektinkörper nicht als Kohlehydrate zu betrachten sind; er erinnert u. A. daran, dass die von Fremy[2]) aus Rüben dargestellte Metapektinsäure (Cellulosesäure) von Scheibler[3]) mit der Arabinsäure identisch gefunden worden ist („die Metapektinsäure bildet ja bei den Untersuchungen und Beweisen der Pektinkörper gewissermaassen den Kern"), und er bespricht gleichfalls die genannte Arbeit von Poumarède und Figuier, woraus er schliesst, dass die gallert-

---

1) Archiv der Pharmacie **7**, 116.
2) Compt. rend. **48**, 202; **49**, 561.
3) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 612.

artige Substanz dieser Forscher Scheibler's Arabinsäure sei, eine Ansicht, die doch kaum berechtigt ist.

Vorläufige Versuche.

Die ersten mit gesiebten Sägespänen aus Birkenholz angestellten Versuche bezweckten eine Untersuchung des Bestandtheiles des Holzes, welcher sich in kalter verdünnter Natronlauge löst und aus der Lösung wieder ausfällt, wenn diese mit verdünnten Säuren übersättigt oder mit 1 bis 2 Volumen Alkohol vermischt wird. Die Späne wurden 24 Stunden mit Natronlauge von spec. Gew. 1,1 hingestellt, wonach das Gemisch mit so viel Wasser verdünnt wurde, dass es sich durch Papier filtriren liess. In dieser Weise erhielt ich eine braune Flüssigkeit, die sich beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure trübte und nach einiger Zeit einen weisslichen Niederschlag absetzte; mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt gab der Natronextract sehr schnell einen Niederschlag, Thonerdehydrat ähnlich, doch von unreiner Farbe und nicht homogen. Dem Aussehen nach war der durch Schwefelsäure gebildete Niederschlag am reinsten, allein die Fällung durch Schwefelsäure erwies sich unpraktisch, weil das Auswaschen nicht beendigt werden konnte, ohne dass sich das Filtrat nach einiger Zeit trübte; mit Alkohol aber war die Fällung leicht und schnell, und das Gemenge liess sich leicht bei gewöhnlichem Luftdruck filtriren. Der Niederschlag war sehr beträchtlich; er betrug, nachdem er auf einem gewogenen Filter mit verdünntem Alkohol gewaschen und darauf bei 100° getrocknet worden war, ca. 15 Procent der Holzmasse. Die Substanz verhielt sich, sowohl in der ursprünglichen Natronlösung, als auch wenn sie wieder gelöst wurde, ungefähr wie Gummi; das Nähere hierüber wird aber im letzten Abschnitte dieser Abhandlung besprochen werden.

Ein anderer Theil der Birkenspäne wurde mit Ammoniakwasser behandelt. Es war nämlich von Interesse, zu versuchen, ob von dem Alkali andere Substanzen gelöst werden als die, welche wieder durch Alkohol oder Säuren

gefällt werden, und diese Frage würde am leichtesten durch Anwendung des flüchtigen Alkalis beantwortet werden können, insofern dieses sich gegen das Holz in derselben Weise wie die Natronlauge verhielt. Das war aber nicht der Fall. Das Ammoniakwasser lieferte eine braune Lösung, die im Wasserbade eingetrocknet ein braunschwarzes Residuum hinterliess, dessen Menge ca. 5 Proc. der angewendeten Holzmasse betrug, also viel weniger, als von Natronlauge gelöst wird. Aus diesem Resultate schien hervorzugehen, dass die in Natronlauge lösliche, nicht homogene Substanz sich durch vorherige Behandlung der Holzmasse mit Ammoniak so theilen liesse, dass eine darauf folgende Behandlung mit Natronlauge einen reineren Extract geben könnte, welche Vermuthung durch einen directen Versuch bestätigt wurde. Die Späne, welche zu diesem Versuche verwendet wurden, waren mit Wasser, Alkohol und Aether ausgesüsst und darauf an der Luft getrocknet. 177 Grm. wurden 24 Stunden mit Ammoniakwasser hingesetzt und demnächst durch oftmaliges Decantiren ausgewaschen; der sehr feuchte Rest wurde mit 1 Liter Natronlauge von spec. Gew. 1,19 24 Stunden hingesetzt und das Gemisch dann mit Wasser bis zu einem Volum von ca. 5 Liter versetzt. Die Lösung, welche sich nach einiger Zeit klar abnehmen liess, war fast ungefärbt, nahm aber nach und nach eine hellgelbe Farbe an; mit Schwefelsäure und mit Alkohol gab sie rein weisse Niederschläge.

Mit der so gewonnenen Natronlösung wurden folgende Versuche angestellt:

1) 20 Ccm. wurden mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss gesättigt. Der Niederschlag, filtrirt, gewaschen bis zur Trübung des Filtrats (s. oben) und bei 100° getrocknet, wog 0,065 Grm. und hinterliess beim Verbrennen 0,0035 Grm. Asche.

2) 20 Ccm. wurden mit 20 Ccm. Alkohol von 97% gefällt und 100 Ccm. Alkohol von 50% hinzugesetzt. Der Niederschlag, filtrirt, mit Alkohol von 50% gewaschen und bei 100° getrocknet, wog 0,066 Grm. und hinterliess 0,005 Grm. Asche.

Aus diesen übereinstimmenden Grössen berechnet sich die Menge des Holzgummis in den lufttrocknen Birkenspänen zu ca. 9 Proc.

3) 500 Ccm. wurden mit 600 Ccm. Alkohol von 90% gefällt. Der Niederschlag wurde filtrirt und mit Alkohol von 50% gewaschen, bis 97½

Proc. der Natronmenge durch Titriren im Filtrat gefunden waren; dann in ein geräumiges Gefäss gebracht und mit 50% Alkohol ausgerührt, wieder filtrirt und mit 50% Alkohol gewaschen, bis 50 Ccm. des letzten Filtrats, mit einem Tropfen 5proc. Schwefelsäure versetzt, saure Reaction annahm. Schliesslich wurde der Niederschlag mit 90% Alkohol gewaschen, vom Filter mit 97% Alkohol abgespült und im Wasserbade getrocknet. Er hinterliess einen gelblichen, gummiähnlichen Rest, welcher sich schwierig pulvern liess. Ein Theil dieser Substanz wurde, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,296 Grm. gaben:

Kohlensäure	0,464 Grm.	
Wasser	0,164 „	
Asche	0,012 „	= 4,1 %.

Wenn man die Asche schlechthin von der angewendeten Stoffmenge abzieht, berechnet sich die Zusammensetzung zu

Kohlenstoff	44,6 Proc.
Wasserstoff	6,4 „

vorausgesetzt aber, dass der Körper als Natriumverbindung zugegen ist:

Kohlenstoff	44,0 Proc.
Wasserstoff	6,3 „

Die Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt:

Kohlenstoff	44,44 Proc.
Wasserstoff	6,17 „

Aus dieser Zusammensetzung, mit den oben berührten Eigenschaften zusammengehalten, schien somit hervorzugehen, dass der hier besprochene Körper ein Kohlehydrat, zunächst eine Gummiart, sei (Aschenbestandtheile enthaltend, die sich mit verdünntem Alkohol nicht ausziehen lassen); allein die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$ (so wie sie auch im Folgenden gefunden worden ist), während man der Arabinsäure, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ giebt.

Quantitätsbestimmungen in verschiedenen Holzarten.

Die oben besprochenen vorläufigen Versuche waren mit Sägespänen angestellt; völlig zuverlässige Resultate liessen sich aber natürlich nur durch Anwendung des Holzes selbst erreichen. Bevor ich auf diese Weise in etwas grösseren Dimensionen zu arbeiten begann, habe ich doch erst eine grössere Anzahl von Holzproben einer Untersuchung unter-

worfen, um zu ermitteln, ob sie ebenso wie die Birke einen Körper enthielten, der in der oben angegebenen Weise sich in verdünnter Natronlauge löst und sich aus der Lösung wieder durch Alkohol oder durch Uebersättigen mit verdünnten Säuren ausscheiden lässt, und um eventuell diesen Körper aus verschiedenen Holzarten darzustellen.

Zu den Untersuchungen benutzte ich Stämme und ältere Zweige aus verschiedenen Bäumen, grösstentheils im vorhergehenden Winter gefällt.[1]) Zur vorläufigen Orientirung wurden aus jeder Holzprobe mit dem Trittbohrer 3 kleinere Proben (à ca. 0,2 Grm.) in verschiedener Entfernung von der Axe genommen. Diese Proben wurden mit verdünnter Natronlauge 24 Stunden hingesetzt, die klare Flüssigkeit dann abgegossen und in zwei Portionen getheilt, deren eine mit verdünnter Schwefelsäure, die andere mit Alkohol gefällt wurde. In dieser Weise erhielt ich eine Reihe zum grössten Theile gefärbter Niederschläge, deren verschiedene Mengen eine vorläufige Andeutung des Gehaltes der entsprechenden Holzproben an Holzgummi gaben. Nach der Menge des durch Schwefelsäure hervorgebrachten Niederschlages schienen die Proben sich folgender Weise zu rangiren:

Birke, Esche, Erle, Kirschbaum, Weissbuche, Eiche, Birnbaum, Buche, Ulme, Weide, Rosskastanie, Ahorn, Fichte,

indem die Birke den grössten Niederschlag, der Ahorn den geringsten gab und die Fichte nur eine Spur.

Nach der Menge des durch Alkohol hervorgebrachten

---

[1]) Frisch gefälltes Holz hat mir nicht zur Verfügung gestanden. Um zu entscheiden, ob der Aufbewahrung kein wesentlicher Einfluss auf die Resultate zuzuschreiben sei, habe im Monat Mai 1878 eine der im Sommer 1877 geraspelten und untersuchten Proben einer neuen Untersuchung unterworfen („Esche aus der Mitte"). Die Probe, welche in einem verschlossenen Glase aufbewahrt worden war, zeigte, auf die S. 159 angegebene Weise behandelt, eine Holzgummimenge von 12,5 Proc. der trocknen Holzmasse, während 3/4 Jahre früher 12,3 Proc. gefunden waren.

Niederschlages schienen die Proben sich folgender Weise zu rangiren:

Eiche, Birke, Weissbuche, Erle, Kirschbaum, Buche, Birnbaum, Ahorn, Esche, Weide, Ulme, Rosskastanie, Fichte.

Auch hier war der Niederschlag bei der Fichte verschwindend klein.

Eine Vergleichung der Niederschläge, welche die drei Proben derselben Holzart absetzten, zeigte fast überall, dass der Niederschlag desto beträchtlicher war, in je grösserer Nähe der Axe die Probe genommen war.

Zur Quantitätsbestimmung wurden kreisrunde Scheiben ausgesägt, die darauf nach einem Diameter getheilt wurden; aus diesen wurden je zwei Proben ausgeraspelt, die eine in der Nähe der Axe („Mitte"), die andere in der Nähe der Peripherie („Peripherie"). Von den einzelnen Proben wurden gleichzeitig 2 Portionen (à ca. 1 Grm.) abgewogen, wovon die eine zur Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° [1]) angewendet wurde, während die andere mit Wasser 24 Stunden hingesetzt wurde, dann auf dem Filter successive mit 1) Wasser, 2) Alkohol, 3) Aether, 4) Alkohol, 5) Wasser, 6) Ammoniakwasser und 7) mit Wasser gewaschen. Der Rest wurde vom Filter in einen kleinen Kolben gebracht, mit 30—50 Ccm. verdünnter Natronlauge, gegen die Luft geschützt, 24 Stunden hingesetzt und darauf zu einem bestimmten Volum, gewöhnlich zu 200 Ccm., mit Wasser verdünnt. Eine abgemessene Quantität der filtrirten Flüssigkeit wurde mit ihrem doppelten Volum [2]) Alkohol gefällt, auf einem gewogenen Filter mit 62 % Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Die Feuchtigkeitsmengen variirten von 11,0 bis 25,3 Proc. Berechnet für 100 Gewichtstheile des bei 100°

---

1) Da ich fast immer bei 100° constantes Gewicht erhielt und die vorliegende Aufgabe nicht die äusserste Genauigkeit verlangt, habe ich überall die Wassermenge in dieser Weise bestimmt.

2) Wie es aus späteren Versuchen (S. 163 Anm.) hervorgeht, genügt eine weit geringere Alkoholmenge.

getrockneten Holzes sind die Mengen von Holzgummi:

	Peripherie.	Mitte.
Birke, No. 1	13,9	19,7
Buche, alte, No. 1	8,2	15,9
Buche, junge, No. 2	11,9	11,3
Buche, junge, No. 3	13,8	15,9
Esche	9,7	10,7
Ulme	8,9	12,0
Eiche	(14,4)	10,7
Kirschbaum	19,3	15,4

Bei der Fichte betrug der Niederschlag weniger als 0,8 Proc., und eine amerikanische Tanne gab weniger als 0,5 Proc.; diese Niederschläge hinterliessen zudem ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes als Asche beim Verbrennen. In diesen Nadelhölzern scheint demnach das Holzgummi zu fehlen oder wenigstens nur in verschwindend kleiner Menge aufzutreten.

Auch das Holzgummi, sowie es aus dem Holze der Laubbäume in der angeführten Weise dargestellt ist, enthält Aschenbestandtheile (vgl. S. 152 und 161), und die oben angeführten Grössen sind demnach Maxima. Es kann auch hier bemerkt werden, dass desorganisirtes Amylum, vom Amylum im Holze herrührend, das so gewonnene Holzgummi begleiten kann. Die zu den Versuchen verwendeten Proben sind aber zum Theil amylumfrei, zum Theil enthalten sie das Amylum in so geringer Menge, dass diese Substanz, in der Natronlauge gelöst und wieder (in verändertem Zustande) mit Alkohol ausgefällt, die Menge des Niederschlages nicht bemerkbar vergrössern kann. Eine der Proben („Eiche, Peripherie“) hat doch eine Ausnahme gemacht, indem sie das Amylum in so grosser Menge enthält, dass die gefundene Menge des Holzgummi in diesem Falle viel zu hoch ausfällt.[1])

[1]) Vielleicht wird man im Stande sein, mittelst der Jodreaction und einer colorimetrischen Vergleichung mit Amylum in Natronlauge

Die beim Verbrennen des Holzgummis hinterlassene Asche enthielt Kalk, wahrscheinlich auch Natron von der zur Darstellung angewendeten Natronlauge.[1])

Die mit Bohrproben angestellten Versuche hatten gezeigt, dass die Menge des Niederschlages in der Richtung gegen die Axe steigend ist, und dieses vorläufige Resultat findet in den oben angeführten Grössen seine Bestätigung, indem nur die für das Kirschenholz gefuudenen Zahlen ein bestimmtes Steigen in entgegengesetzter Richtung erweisen.[2]) Wenn es als Regel gilt, dass die Jahresringe desto reicher an Holzgummi sind, je näher sie an der Axe liegen, müssen die äusseren Partieen des Holzes alter Bäume an dieser Substanz verhältnissmässig arm sein. So verhielt sich auch die oben untersuchte Probe eines hundertjährigen Buchenstammes im Vergleich mit zwei jüngeren Stämmen (No. 2 und No. 3), und dasselbe Resultat ging aus Versuchen hervor, die ich, um diese Frage weiter zu verfolgen, mit zwei jungen Stämmen von Birken angestellt (No. 2 und No. 3, wovon der letzte am jüngsten war). Eine Vergleichung dieser Proben mit der oben untersuchten Probe eines alten Stammes (No. 1) zeigte den folgenden procentischen Gehalt an Holzgummi:

---

gelöst eine Correction einzuführen. Das in Natronlauge gelöste Amylum giebt ja wieder eine blaue Färbung mit Jod, wenn es in verändertem Zustande mit Alkohol ausgefällt wird, oder wenn die Lösung angesäuert wird. Selbst die in 1½ Jahren aufbewahrten Natronextracte der oben genannten Proben ergaben, auf diese Weise untersucht, Resultate, die mit der directen Untersuchung der Holzproben übereinstimmten. — Wenn man zur Darstellung des Holzgummi ein amylumhaltiges Material benutzen will, wird sich das Amylum wahrscheinlich durch vorhergehendes Schlämmen der fein zertheilten Holzmasse entfernen lassen.

[1]) Nach Frank (dies. Journ. **95**, 479) wird der Pflanzenschleim, wenn er mit Kalilauge vermischt ist, durch Alkohol als Kaliumverbindung gefällt. Neubauer (dies. Journ. **62**, 193) giebt an, dass eine Lösung von Arabin in Kalilauge durch Alkohol als die Verbindung $KO . 3 C_{12} H_{10} O_{10}$ gefällt wird.

[2]) Ueber die Peripherieprobe der Eiche, siehe S. 155.

	Peripherie.	Mitte.
Birke No. 1	13,9	19,7
Birke No. 2	15,9 [1])	—
Birke No. 3	24,9	26,4

Unter den bisher untersuchten Holzarten wird somit das Holzgummi am vortheilhaftesten aus jungem Birkenholze sich darstellen lassen.

Wird nun die ganze Stoffmenge, welche die Natronlauge aus der mit neutralen Lösungsmitteln und Ammoniak behandelten Holzmasse löst, durch Alkohol wieder gefällt?

Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, diese Frage direct zu beantworten[2]); in einigen der oben erwähnten Versuchen habe ich aber den von der Natronlauge hinterlassenen Rest, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, gewogen und auch die Verdampfungsrückstände der verschiedenen Extracte (mit Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniakwasser) bestimmt. Diese Grössen habe ich ebenso, wie die Mengen von Holzgummi als Procente des bei 100° getrockneten Holzes berechnet, und bei der Addition dieser Zahlen, welche alle ein wenig zu hoch sind (die Verdampfungsrückstände,

[1]) Zwei vollständige Extractionsversuche (Behandlung zweier Portionen des geraspelten Holzes mit Wasser, Alkohol, Aether u. s. w.) in etwas verschiedener Weise ausgeführt, gaben 15,8 und 15,9, eine Uebereinstimmung, welche für die Verwendbarkeit der Methode bei Quantitätsbestimmungen spricht.

[2]) Eine directe Untersuchung der Bestandtheile, welche sich in Natronlauge lösen, durch Alkohol aber nicht wieder ausgefällt werden, liesse sich vielleicht durch eine Dialyse bewerkstelligen. Dialytische Untersuchungen scheinen überhaupt in dergleichen Arbeiten sehr verwendbar zu sein. Nach der Angabe von Graham wird das gummisaure Kali durch Dialyse gespaltet, indem Kali oder kohlensaures Kali durch die Membran geht, die Gummisäure aber zurückgehalten wird. Ich habe dieses Verfahren mit einem kleinen Theile der S. 151 besprochenen Lösung des Holzgummi in Natronlauge versucht und nach 72 Stunden das Dialysat als eine trübe Flüssigkeit gefunden von neutraler Reaction, die sich beim Sieden klärte und mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen starken Niederschlag gab.

weil die in bedeutender Menge angewendeten Lösungsmittel selbst einen kleinen Rückstand hinterlassen, und die Mengen von Holzgummi, weil diese Substanz wahrscheinlich einen Theil des verwendeten Natrons enthält), sollte die Summe wenigstens 100 sein, wenn Nichts als das Holzgummi von der Natronlauge gelöst wurde. Das Resultat war aber:

	Verdampfungs-rückstände.	Holz-gummi.	Rückstand nach der Behandlg. mit Natron.	Summe.
Buche No. 2 (Mitte)	5,1	11,3	78,0	94,4
„ „ (Peripherie)	5,2	11,9	77,4	94,5
Buche No. 3 (Mitte)	9,0	15,9	71,1	96,0
„ „ (Peripherie)	6,1	13,8	76,8	96,7
Birke No. 2 (Peripherie)	5,2	15,9	73,0	94,1

Es scheinen somit Stoffe von der Natronlauge gelöst zu werden, die nicht wieder ausfallen, wenn die Lösung mit ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt wird.

Das Holzgummi, welches sich in sehr beträchtlicher Menge in den Laubhölzern findet, in den Nadelhölzern aber zu fehlen scheint, ist ein Bestandtheil der sogenannten „incrustirenden Substanz“, welche somit kein homogener Körper sein kann. Und wenn man es einem Gehalt an incrustirender Substanz zuschreibt, dass das Holz eine beträchtlich grössere Kohlenstoffmenge als die Cellulose enthält, kann dieser Umstand wenigstens von dem Holzgummi nicht herrühren. Es war demnach wahrscheinlich, dass der nach der Behandlung der Holzmasse mit Natronlauge und Auswaschen mit Wasser zurückbleibende Rest einen beträchtlichen Antheil der unbekannten kohlenstoffreichen Substanz enthielte und auch im Ganzen reicher an Kohlenstoff wäre als die Cellulose. Die Analyse lieferte für den bei 100° getrockneten Rest die folgenden Zahlen:

Rest von der Buche No. 1 (Mitte)[1]	Kohlenstoff	48,1	Proc.[2]
	Wasserstoff	6,0	„
„ von der Esche (Mitte)	Kohlenstoff	48,1	„
	Wasserstoff	6,1	„
„ vom Kirschbaum (Peripherie)	Kohlenstoff	47,3	„
	Wasserstoff	5,9	„

Dass die Cellulose nur ungefähr die Hälfte des besprochenen Restes ausmacht, geht aus den folgenden Grössen hervor, welche nach der Methode von Schulze[3]) und Henneberg[4]) gefunden wurden. (Der Rest wurde in ca. 12 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,16 behandelt.)

Rest von Buche (Mitte) enthielt	51,0	Proc.	Cellulose.
„ „ Esche (Mitte) „	53,9	„	„
„ „ Kirschbaum (Peripherie) enthielt	55,5	„	„
„ „ Birke No. 2 (Peripherie) „	57,0[5])	„	„

Hieraus könnte vielleicht die Zusammensetzung der der Cellulose anhängenden kohlenstoffreichen Substanz annäherungsweise berechnet werden; wahrscheinlich ist aber die angewendete Methode zur Cellulosebestimmung nicht so genau, dass sie sich in dieser Weise benutzen lässt.

Darstellung des Holzgummi.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist das für die Quantitätsbestimmung angewendete Verfahren ziemlich zeitraubend und kostbar, und ich habe deshalb gesucht, die Methode zu vereinfachen, indem ich die Behandlung mit neutralen Lösungsmitteln weggelassen habe. Das

---

1) Diese Reste hatten ein verschiedenes Aussehen, indem die Buche einen grauen, die Esche einen sehr hellen und das Kirschenholz einen sehr dunkel gefärbten Rest lieferte.

2) Glykolignose (S. 146) enthält nach Erdmann 48,3 Proc. Kohlenstoff und 6,4 Proc. Wasserstoff.

3) Chem. Centr. 1857.

4) Ann. Chem. Pharm. **146**, 130.

5) Diese letzte Grösse wurde aus der Cellulosemenge des Holzes, die als Mittel von 2 Versuchen zu 41,6 bestimmt wurde, und der in der Tabelle S. 158 angegebenen Zahl 73,0 berechnet.

Ammoniakwasser kann nicht weggelassen werden, was schon aus der unreinen Farbe hervorgeht, womit sich das Holzgummi aus einem Natronextracte des unbehandelten Holzes niederschlägt. Dem Aussehen nach ist die Substanz, welche man nach diesem abgekürzten Verfahren darstellt, mit der nach der vollständigen Bereitungsweise dargestellten identisch; um aber die Frage durch Zahlen zu untersuchen, habe ich eine Reihe von Bestimmungen nach dieser abgekürzten Methode ausgeführt, die sich den oben (S. 155) angeführten Bestimmungen anschliessen. Eine Vergleichung beider Reihen giebt folgende Mengen von Holzgummi:

	Vollständige Methode.	Abgekürzte Methode.
Esche (Mitte)	10,7	12,3
Kirschbaum (Mitte)	15,4	13,3
Buche No. 2 (Mitte)	11,3	12,0
Buche No. 3 (Mitte)	15,9	15,5
„ „ (Peripherie)	13,8	13,2
Birke No. 1 (Mitte)	19,7	19,6

Birken- und Buchenholz gaben demnach bei Anwendung beider Methoden ungefähr übereinstimmende Resultate, und ich habe deshalb zur Darstellung des Holzgummi aus diesen Hölzern in etwas grösserer Menge die abgekürzte Methode gewählt. Auch habe ich das Holzgummi in dieser Weise aus Kirschenholz dargestellt; der Niederschlag hatte hier sogar eine weissere Farbe, als bei Anwendung der vollständigen Methode, und schien ein reineres Holzgummi zu sein, was auch mit den oben angeführten Zahlen stimmt.

19 Grm. fein geraspeltes Buchenholz (Buche No. 3) wurden mit Ammoniakwasser hingesetzt, am folgenden Tage mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Wasser gewaschen, bis einige Hundert Cubikcentimeter des Filtrats mit einem Tropfen 5procentiger Schwefelsäure versetzt, saure Reaction annahmen. Die ausgewaschene Masse wurde feucht aus dem Filter genommen, mit 350 Ccm. Natronlauge vom spec. Gew. 1,07 24 Stunden hingesetzt (vor der Luft geschützt), darauf

mit Wasser vermischt und filtrirt. Das hellgelbe Filtrat wurde mit seinem doppelten Volum Alkohol gefällt, wodurch sich sehr schnell ein rein weisser Niederschlag absetzte. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag mit 66 % Alkohol gewaschen, bis einige Hundert Cubikcentimeter des Filtrats von einem Tropfen 5procentiger Schwefelsäure neutralisirt wurden. Der Niederschlag, welcher sich leicht vom Filter abspülen liess, wurde wieder mit 66 % Alkohol angerührt, und die abgeklärte Flüssigkeit zeigte dann auch neutrale Reaction. Der Niederschlag wurde mehrmals mit 90 % Alkohol, dann mit 97 % Alkohol und zuletzt mit Aether decantirt. Nachdem der letzte (wasserfreie) Aether abgegossen war, wurde der Bodensatz an der Luft hingesetzt und hinterliess schliesslich eine weisse poröse Masse, die sich äusserst leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liess. In dieser Weise dargestellt liess sich das Holzgummi leicht behandeln, den verschiedenen qualitativen Reactionen unterwerfen und in geeigneter Menge zur Elementaranalyse abwägen. Es war doch hygroskopisch.

In ähnlicher Weise wurde von geraspeltem Birkenholz (No. 1) ein entsprechendes Produkt gewonnen, das u. A. zu der qualitativen Untersuchung (S. 164) und zur Stickstoffbestimmung verwendet wurde. Mit Natronkalk geglüht zeigte es nämlich eine schwache Stickstoffreaction, und es wurde deshalb in einer abgewogenen Menge der Stickstoff in gewöhnlicher Weise durch Natronkalk bestimmt. Die Menge des Stickstoffs betrug aber nur 0,1 Procent.

Beide in oben erwähnter Weise dargestellten Produkte wurden der Elementaranalyse unterworfen, und es wurden ungefähr dieselben Zahlen, wie S. 152 angegeben, gefunden.[1]) Die Aschenmenge war 3,0 bis 3,5 Proc.

Die Aschenbestandtheile liessen sich aber grösstentheils entfernen, wenn das noch feuchte Holzgummi auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Durch diese Behandlung verlor die organische Substanz

---

[1]) Wegen einer Ungenauigkeit in meinen Notizen bin ich nicht im Stande, die Zahlen anzugeben.

Nichts an Gewicht, was aus den folgenden Versuchen hervorgeht. (Wie das so gereinigte Holzgummi in einigen qualitativen Reactionen von dem nicht gereinigten abweicht, wird in dem letzten Abschnitte besprochen werden.)

Die Versuche waren:

A. Natronextract, Birke No. 1:

1) 50 Cc. mit 110 Cc. 90 % Alkohol gefällt. Der Niederschlag wog . 0,1145 Grm.

2) 50 Cc. mit 110 Cc. 90 % Alkohol gefällt, mehrmals mit verdünntem Alkohol gewaschen, dann auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt und wieder ausgewaschen. Der Niederschlag wog 0,1125 „ (Asche 0,9 Proc.)

B. Natronextract, Birke No. 2:

1) 50 Cc. mit 50 Cc. 97 % Alkohol gefällt. Der Niederschlag wog 0,033 Grm.

2) 50 Cc. mit 50 Cc. 97 % Alkohol gefällt, auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt, darauf mit immer stärkerem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Der Niederschlag wog 0,0315 „ (Keine Asche.)

In entsprechender Weise wurde eine grössere Menge des aus Buchenholz dargestellten Holzgummis behandelt; der Niederschlag wurde nämlich, nachdem er auf dem Filter ausgewaschen war, vom Filter abgespült, mit einer kleinen Menge verdünnter Salzsäure ausgerührt und dann so lange durch Decantiren mit 62 % Alkohol gereinigt, bis die Chlorreaction verschwunden war. Darauf wurde er mit Alkohol und Aether wie oben behandelt und schliesslich fein ausgerieben. Es blieb ein ganz weisses Pulver zurück.

0,4355 Grm. zur Analyse verwendet gaben:

Kohlensäure	0,716 Grm.
Wasser	0,227 „
Asche	0,002 „

Wenn der Körper als Natriumverbindung betrachtet wird, berechnet sich die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,97
Wasserstoff	5,81

Die Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt:

Kohlenstoff	44,44
Wasserstoff	6,17

ein Resultat, welches wohl, mit der S. 164 angeführten Analyse zusammengehalten, hinlänglich übereinstimmend ist.

Das Holzgummi lässt sich demnach annäherungsweise rein darstellen, ohne dass das Holz mit neutralen Lösungsmitteln ausgewaschen wird. Noch einfacher wird aber seine Bereitung, wenn man Sägespäne anstatt des mühsam geraspelten Holzes benutzen kann. Ich habe aus Sägespänen von Buchenholz eine etwas grössere Quantität von Holzgummi dargestellt; ein Theil wurde mit verdünnter Salzsäure in der oben (S. 162) erwähnten Weise gereinigt, während das Uebrige dieser Behandlung nicht unterworfen wurde. Es wurde übrigens ebenso wie früher verfahren, nur wurde der Natronextract mit einem Volum Alkohol gefällt[1]), und der Niederschlag wurde in mehrere Portionen getheilt, die nach einander einem systematischen Auswaschen unterworfen wurden. Der letzte Aether wurde theils durch das Filter gepresst, theils dadurch entfernt, dass der zurückgebliebene Rest ausgerieben wurde, bis der Aethergeruch verschwunden war. (Freiwillig getrocknet bildete der Stoff grössere Stücke von gräulicher Farbe, was vielleicht von einem Wassergehalt des angewen-

---

[1]) Früher wurde gewöhnlich das doppelte Volum Alkohol zur Fällung verwendet. Es genügt aber zur vollständigen Fällung eine weit geringere Alkoholmenge, wie die folgenden Versuche erweisen. Vom Birkenholz No. 2 wurde in der S. 154 angegebenen Weise ein Natronextract (Titre = $^1/_5$ normale Natronlauge) gewonnen, von dem je 50 Cc. mit 100, 50, 40, 30, 20 und 10 Cc. 97% Alkohol gefällt wurden. Der Niederschlag wog:

für 100 Cc.	Alkohol	0,033.	Der Niederschlag setzte sich schnell ab.
„ 50 „	„	0,033.	„ „ „ „ „ „
„ 40 „	„	0,0325.	Der Niederschlag setzte sich langsam ab.
„ 30 „	„	0,0305	Die Flüssigkeit hatte sich erst am folgenden Tage geklärt. Das Filtriren war äusserst langsam.
„ 20 „	„		Trübe Flüssigkeit.
„ 10 „	„		

deten Aethers herrührte.) Getrocknet bei 100° wurden 0,397 Grm. der Analyse unterworfen und gaben:

Kohlensäure	0,635 Grm.
Wasser	0,213 „
Asche	0,0045 „

Die hieraus berechnete Zusammensetzung ist in der unten stehenden Tabelle mit der Analyse S. 162 und der aus der Formel berechneten Zusammensetzung verglichen.

		Analyse S. 162.	Mittel.	$C_6 H_{10} O_5$
Kohlenstoff	43,96	44,97	44,47	44,44
Wasserstoff	6,01	5,81	5,91	6,17
Sauerstoff	—	—	49,62	49,38

Die Zusammensetzung weicht somit nicht mehr als die der aus reinem Holze dargestellten Verbindung von der berechneten ab, und die Mittelzahlen nähern sich sehr den theoretischen Grössen; wenn dazu kommt, dass die beiden Substanzen dieselben Reactionen zeigen (siehe unten), so geht hieraus hervor, dass das Holzgummi sich annäherungsweise rein aus Buchensägespänen gewinnen lässt, und seine Darstellung in grösserer Menge wird somit eine ziemlich leichte Arbeit.

Eigenschaften des Holzgummi.

Nachdem ich in der oben beschriebenen Weise das Holzgummi in etwas grösserer Menge dargestellt, habe ich sein Verhalten untersucht. Ich werde später diesen Gegenstand einer weiteren Untersuchung unterwerfen, theile aber hier vorläufig die bisher gemachten Beobachtungen mit.

Es wurden 7 parallele Versuchsreihen angestellt, deren 5 mit Portionen von Holzgummi, die in der oben erwähnten Weise mit verdünnter Salzsäure gereinigt worden waren und übrigens nach der S. 159 beschriebenen abgekürzten Methode aus Buchenholz, Buchenspänen und Kirschenholz dargestellt. Eine dieser Proben war bei 100° getrocknet

worden, ohne dass irgend eine Veränderung der Eigenschaften dadurch entstanden zu sein schien. Die 2 letzten Proben waren aus Buchenspänen und reinem Birkenholz dargestellt, nicht aber mit Salzsäure behandelt; der Kürze wegen werde ich diese Proben als „Gummate" bezeichnen, da die Asche wahrscheinlich von chemisch gebundenem Metall herrührt. (Eine dieser Proben war bei 100° getrocknet worden.) Mit einigen unten besprochenen Ausnahmen verhielten sich diese Gummate wie die übrigen Proben.

Wasser schien das so dargestellte Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu lösen. Mit einer genügenden Menge Wasser gekocht, gab aber das Holzgummi eine klare Lösung, die beim Erkalten stark opalisirte, mit Natronlauge sich aber wieder klärte. Die Lösung war übrigens dünnflüssig und leicht filtrirbar. Sie hatte eine saure Reaction. — Die Gummate gaben auch in der Kälte klare Lösungen, die aber, mit Säuren versetzt, opalisirten; ihre Reaction war neutral.

Das trockne Holzgummi löst sich nicht sehr schnell beim Kochen und erfordert eine grosse Wassermenge, wohl ca. 50 Theile, zur Lösung; ich habe in den unten angeführten Versuchen fast immer eine Lösung von 1:100 verwendet; 1 bis 2 Cc. dieser Flüssigkeit ergaben sehr deutlich die verschiedenen Reactionen, und zu den Fällungsversuchen mit Alkohol war es sogar bisweilen nothwendig, eine noch schwächere Lösung zu verwenden. — Im Wasserbade eingetrocknet hinterliess die wässrige Lösung einen durchsichtigen gummiähnlichen Rest.

Alkohol löst nicht das trockne Holzgummi, konnte aber mit der etwas verdünnten wässrigen Lösung vermischt werden, ohne dass eine Fällung eintrat; dagegen erschien sogleich ein voluminöser Niederschlag, wenn das Gemisch mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure, Natronlauge, essigsaurem Natron, Essigsäure, Kochsalzlösung u. dgl. versetzt wurde, ja die Fällung erschien schon, wenn das Gemisch der beiden Flüssigkeiten mit einem Glasstabe, der in eine dieser Agentien getaucht worden war, umgerührt wurde, und es konnte dann sogar bisweilen zu einer Gallerte gestehen.

Mit 1 Volum Alkohol war die Fällung vollständig (vergl. S. 163, Anm.).

Natronlauge löst das Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur; die Lösung wird, wie die früher besprochenen ursprünglichen Lösungen von Holzgummi in Natronlauge, durch Alkohol gefällt, weniger schnell (und vollständig?) durch verdünnte Säuren. Zum Sieden erhitzt, nimmt die Lösung in Natronlauge eine hellgelbe Farbe an.

Ammoniak, Kalkwasser, Barytwasser und verdünnte Säuren scheinen das Holzgummi in der Kälte nicht anzugreifen. Beim Kochen wird es von dem enthaltenen Wasser, zum Theil in verändertem Zustande, gelöst. So war wenigstens beim Kochen mit verdünnten Säuren (Salzsäure und Schwefelsäure) der Fall; einige Minuten gekocht[1]), wurde die Flüssigkeit nicht mehr von Alkohol gefällt, reducirte aber sehr stark eine alkalische Kupferlösung.

Eine grössere Menge des Holzgummis wurde mit 5procentiger Schwefelsäure gekocht, die Flüssigkeit darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und nach Filtriren theils unmittelbar einem Gährungsversuche über Quecksilber unterworfen, theils im Wasserbade eingetrocknet, in ca. 10 Theilen Wasser gelöst und dann mit der Hefe hingestellt. Im ersten Versuche erschien in 24 Stunden bei gewöhnlicher Sommertemperatur keine Kohlensäure, im zweiten entwickelte sich in 40 Stunden auf $^1/_4$ Grm. der angewandten Substanz nur ca. $^1/_4$ Cc. Gas.

Neutrales essigsaures Bleioxyd fällte die Gummate gleich, die übrigen Proben nach Erwärmen oder beim Stehen.

Basisches essigsaures Bleioxyd gab einem sehr voluminösen Niederschlag mit sämmtlichen Proben.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Natron gaben einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht

---

[1]) Die siedende Flüssigkeit klärte sich sehr schnell, schied aber nach 1—2 Minuten einen feinen, der Cellulose ähnlichen Niederschlag aus, welcher sich weder durch fortgesetztes Kochen, noch beim Stehen zu lösen schien.

veränderte. Fehling's Lösung gab einen ähnlichen Niederschlag, der sich wieder löste, wenn eine grössere Menge Wasser hinzugesetzt wurde.

Jodtinctur erwies keine charakteristische Farbenreaction; in einigen Fällen nahm die Flüssigkeit eine unreine Farbe mit schwach bläulichem Anstriche an, welcher deutlicher hervortritt, wenn die Jodlösung äusserst verdünnt war. Die Färbung rührt von einer Spur desorganisirten Amylums her (vergl. S. 156).

Was das Verhalten des Holzgummis gegen das polarisirte Licht betrifft, so ist bisher nur eine Beobachtung angestellt worden, wo die stark opalisirende Lösung mit Natronlauge geklärt wurde. Die Flüssigkeit erwies eine sehr starke Drehung nach links. Hoffentlich werde ich nächstens weitere Versuche hierüber anstellen, um in derselben Beziehung den durch Kochen mit verdünnten Säuren entstehenden, in Wasser löslichen Körper untersuchen zu können, welcher letztere wahrscheinlich eine nicht gährungsfähige Zuckerart ist.

Aus dem hier Mitgetheilten ergiebt sich, dass ich hauptsächlich beabsichtigt habe, auf ein Kohlehydrat aufmerksam zu machen, welches in grosser Menge im Holze der Laubbäume vorkommt, und das ich vorläufig „Holzgummi“ genannt habe, weil es sich den unlöslichen Gummiarten anzuschliessen scheint. Ich habe S. 149 angeführt, dass Reichardt in seiner dort besprochenen Abhandlung über die Gruppe der Pektinkörper diese Substanz mit Scheibler's Arabinsäure identificirt. Es scheint jedoch aus der oben beschriebenen Untersuchung hervorzugehen, dass die beiden Stoffe in wesentlichen Beziehungen von einander abweichen, u. A. in der Zusammensetzung. Ich habe nichts desto weniger direct versucht, ob sich das Holzgummi aus dem Birkenholze nach der von Scheibler für die Darstellung der Arabinsäure aus Rüben angegebenen Methode gewinnen liesse, aber ein negatives Resultat erhalten.[1])

[1]) Ca. 1 Grm. geraspeltes Birkenholz wurde mit Wasser und darauf mit immer stärkerem Alkohol gewaschen, dann mit Wasser und

Abgesehen aber von dem Interesse, welches die von mir untersuchte gummiähnliche Verbindung an sich haben möge, glaube ich durch die hier angefangene Untersuchung über ihr Vorkommen und ihre Eigenschaften einen kleinen Beitrag zur Beleuchtung der chemischen Zusammensetzung der Holzmasse gegeben zu haben. Ich hoffe, diese bisher so wenig von der chemischen Seite bearbeitete und doch in wissenschaftlicher und praktischer Beziehung gleich wichtige Frage nächstens weiter verfolgen zu können.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1879.

Ueber Isoäpfelsäure;

von

Dr. Max Schmöger.

In einer früher veröffentlichten Notiz[1]) habe ich mitgetheilt, dass durch Bromiren der Isobernsteinsäure und Ersetzen des eingetretenen Atoms Brom, durch Hydroxyl eine der gewöhnlichen Aepfelsäure isomere, der Isobernsteinsäure analoge Säure entstehe. Den Hauptbeweis dafür, dass wirklich Oxyisobernsteinsäure vorlag, erblickte ich darin, dass es mir gelang, die fragliche Isoäpfelsäure durch Erhitzen bis auf 100° in Kohlensäure und Gährungsmilchsäure zu spalten. Das Auftreten der Milchsäure constatirte ich dadurch, dass ich den nach dem Erhitzen zurückgebliebenen schmierigen Rückstand mit kohlensaurem Zink kochte, filtrirte und zur Krystallisation eindampfte. Die Krystallform des sich aus-

---

später mit Kalkmilch gekocht, filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gefällt und wieder gekocht. Nach abermaligem Filtriren erwies die Flüssigkeit eine äusserst schwache alkalische Reaction; mit Essigsäure versetzt liess sie sich mit ihrem vierfachen Volum Alkohol vermischen, ohne dass ein Niederschlag entstand.

[1]) Dies. Journ. [2] 14, 77.

scheidenden Zinksalzes war vollständig übereinstimmend mit der des charakteristisch krystallisirenden gährungsmilchsauren Zinkes. Auch die Löslichkeitsverhältnisse waren ganz wie bei diesem Salze.

Wegen Uebernahme einer Anstellung unterblieb die zur endgültigen Entscheidung der vorliegenden Frage erforderliche Analyse des erhaltenen Zinksalzes. Ich habe jetzt dasselbe durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt und das lufttrockne Salz der Analyse unterworfen. Die unten mitgetheilten analytischen Werthe können kaum besser mit denen von der Zusammensetzung des milchsauren Zinkes geforderten übereinstimmen.

Die Krystallwasserbestimmung wurde durch Erhitzen bei 105° ausgeführt; das Zink wurde mit kohlensaurem Natron gefällt, und es entstand in dem Filtrat durch Schwefelammonium, auch nach längerem Stehen, nicht die Spur eines Niederschlages mehr.

Angewendet:	Gefunden:
0,6638 Substanz	0,1209 Trockenverlust = 18,21 % Krystallwasser.
	Gefunden: 0,1814 ZnO = 0,1456 Zn = 21,93 % Zn.
Mit CuO verbrannt: 0,7164 Substanz	Gefunden: 0,3474 H_2O = 0,0386 H = 5,39 % Gesammt-H.
	Gefunden: 0,6342 CO_2 = 0,1730 C = 24,15 % C.

Die Formel des gährungsmilchsauren Zinkes: $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ verlangt:

18,18 % Krystallwasser
21,89 „ Zn
5,39 „ Gesammt-H
24,24 „ C.

Aus einem Theile der noch vorhandenen Isobernsteinsäure stellte ich Isoäpfelsäure dar. Ich hielt mich dabei

ganz an das von mir früher beschriebene Verfahren; beim Oeffnen der Röhren, in denen die Isobernsteinsäure mit Brom erhitzt wurde, entwich ziemlich viel Kohlensäure.

Es ist mir jetzt gelungen, das krystallisirte Silbersalz der Isoäpfelsäure darzustellen. — Neutralisirt man eine concentrirte Lösung der Isoäpfelsäure annähernd mit Ammoniak, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist, und setzt dann eine Lösung von salpetersaurem Silber zu, so erhält man in der Kälte einen weissen flockigen Niederschlag. Erwärmt man das noch feuchte Salz bis auf 60°, so verwandelt es sich rasch in mikroskopische, gelb gefärbte Nadeln. Eine Gasentwicklung und Auscheidung von Silber tritt dabei nicht auf. Auch schon beim längeren Stehen in der Kälte verwandelt sich der Niederschlag in diese krystallinische Modification.

Ich stellte aus 3 Grm. abgepresster Isoäpfelsäure, wie vorstehend beschrieben, das Silbersalz dar, und zwar fällte ich mit der berechneten Menge Silberlösung in drei Fractionen. Die gut ausgewaschenen Niederschläge blieben während einer Nacht auf den feuchten Filtern. Am Morgen waren die Niederschläge der 2. und 3. Fraction ganz mit gelb gefärbten Nadeln und Krystallgruppen durchsetzt. Fraction I zeigte das Vermögen, sich in die krystallinische Modification umzuwandeln, nicht so auffallend. — Die Salze wurden abgepresst über Schwefelsäure und schliesslich bei 60° getrocknet.

Es wurden sodann die folgenden Silberbestimmungen ausgeführt.

Fraction I.

Angewendet.	Gefunden.
0,5716 Substanz	0,3561 Ag
	= 62,30 % Ag.

Fraction II.

Angewendet.	Gefunden.
0,5738 Substanz	0,3543 Ag
	= 61,75 % Ag.

Fraction III.

Angewendet.	Gefunden.
0,3804 Substanz	0,2339 Ag
	= 61,49 % Ag.

Von Fraction II wurde auch eine Verbrennung ausgeführt.

Angewendet.
0,8387 Substanz.

Gefunden.	Gefunden.
0,4236 CO_2	0,0952 H_2O
= 0,1155 C	= 0,0106 H
= 13,85 % C	= 1,27 % H.

Die Formel $C_4H_4Ag_2O_5$ verlangt (Ag = 107,66):

61,99 % Ag
13,82 „ C
1,15 „ H.

Das trockne Salz verändert sich bei 60—70° nicht. Bei etwa 90° fängt es an, sich zu schwärzen, auch gegen das Licht ist es sehr empfindlich. Einmal ausgeschieden, ist es in Wasser nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen, deshalb musste ich auch auf Umkrystallisiren verzichten. Die gelbe Färbung der Krystalle rührt nur von einer geringen Verunreinigung her. Durch Auflösen in ganz wenig Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Verdunsten bei gelinder Wärme konnte ich schöne farblose Nadeln (dieselben waren in Wasser sehr schwer löslich) bekommen. Ein mit einer etwas grösseren Menge angestellter Versuch, um Material für eine Analyse zu bekommen, verunglückte leider.

Auch ein krystallisirtes Zinksalz habe ich schon in den Händen gehabt.

Sobald ich mir neue Isobernsteinsäure verschafft habe, gedenke ich in der Untersuchung der Salze fortzufahren. Auch will ich versuchen, aus der Isobernsteinsäure eine Isoweinsäure, vielleicht auch eine wasserstoffärmere Säure darzustellen.

Agriculturchem. Universitätslaboratorium zu
Göttingen.

Ueber die spec. Gewichte und Atomvolume der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde;

von

R. Hermann.

Bei meinen Untersuchungen über die spec. Gewichte fester Stoffe habe ich die Metalle der Cergruppe den Erdmetallen beigezählt. Ich wurde dazu durch die Angabe bestimmt, dass das Cerium das spec. Gew. von 5,5 besitzen solle. Nach diesem spec. Gewichte berechnete sich das Atomvolum des Ceriums zu $\frac{92}{5,5} = 16,72$, einer Zahl, welche der Zahl 16 nahe kommt, welche den Atomvolumen von Yttrium und Thorium entspricht.

Seitdem haben wir aber durch Hillebrand und Norton die genaueren spec. Gewichte von Cerium, Didymium und Lanthan und durch Cleve auch die spec. Gewichte von Didym- und Lanthanoxyd kennen gelernt.

Aus der Berechnung dieser Angaben folgt, dass die gegenseitigen Beziehungen der Atomvolume und spec. Gew. der Metalle der Cergruppe wesentlich verschieden sind von denen der Erdmetalle.

Die Atomvolume der Erdmetalle bilden nämlich die homologe Reihe: 5,0 : 10,5 : 16,0 mit der Differenz von 5,5.

Die Atomvolume der Metalle der Cergruppe sind aber nicht gleich 16, sondern bilden die Reihe: 13,5 : 14,5 : 15,5 mit der Differenz von 1,0.

Auch die Verdichtung der Metalle der Cergruppe bei der Verbindung von 1 Atom Metall mit 1 Atom Sauerstoff ist verschieden von der der Erdmetalle. Letztere Metalle verdichten sich dabei auf $^2/_3$, während die Metalle der Cergruppe dabei zu $^3/_4$ verdichtet werden. Die Affinität der Metalle der Cergruppe zum Sauerstoff ist daher geringer als die der Erdmetalle.

Die Cermetalle bilden daher eine eigenthümliche Gruppe, welche in der Mitte steht zwischen den Erdmetallen und den Metallen der Eisengruppe.

Die Berechnung der Atomvolume und spec. Gewichte der Erdmetalle und der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde ergab folgende Zahlen.

	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. spec. Gew.	Beob. spec. Gew.
1. Erdmetalle und ihre Oxyde.					
Beryllium	$\frac{Be}{1}$	9,2	5,0	1,84	1,93
Zirconium	$\frac{Zr}{1}$	44,8	10,5	4,26	4,15
Yttrium	$\frac{Y}{1}$	61,6	16,0	3,85	3,77
Erbium	$\frac{Er}{1}$	112,6	16,0	7,03	?
Thorium	$\frac{Th}{1}$	119,0	16,0	7,43	7,65
Beryllerde	$\frac{Be}{0{,}66}\frac{O}{1}$	25,2	8,33	3,02	3,02
Zirkonerde	$\frac{Zr}{0{,}66}\frac{O}{1}$	60,8	12,0	5,06	4,90
Yttererde	$\frac{Y}{0{,}66}\frac{O}{1}$	77,6	15,66	4,96	4,84
Thorerde	$\frac{Th}{0{,}66}\frac{O}{1}$	135,0	15,66	8,71	9,13
2. Metalle der Cergruppe und ihre Oxyde.					
Cerium	$\frac{Ce}{1}$	92	13,50	6,81	6,728
Didymium	$\frac{Di}{1}$	95	14,50	6,55	6,54
Lanthan	$\frac{Ln}{1}$	92,6	15,50	5,97	6,07
Ceroxydul	$\frac{Ce}{0{,}75}\frac{O}{1}$	108	15,12	7,07	?
Didymoxydul	$\frac{Di}{0{,}75}\frac{O}{1}$	111	15,87	6,99	6,85
Lanthanoxydul	$\frac{Ln}{0{,}75}\frac{O}{1}$	108,6	16,72	6,39	6,53
Ceroxyd	$\frac{Ce}{0{,}75}\frac{O}{1} + \frac{Ce}{1}\frac{O_2}{1}$	232	38,62	6,00	6,00
Cersuperoxydul	$\frac{Ce}{0{,}75}\frac{O}{1} + 2\left(\frac{Ce}{1}\frac{O_2}{1}\right)$	356	62,92	5,73	5,77

Entschweflung von Rhodanguanidin;

vorläufige Notiz

von

Siegmund Byk.

Gelegentlich eines Versuches, Cyanguanidin durch Entschweflung von Rhodanguanidin zu erhalten, kam ich zu Resultaten, die ich hier in Kürze anführen will.

Fügt man zu einer heissen wässrigen Rhodanguanidinlösung von bekanntem Gehalte allmählich die zur völligen Entschweflung nöthige Menge gelben Quecksilberoxyds hinzu, so scheidet sich unter reichlicher Ammoniakentwicklung zuerst ein grauschwarzes, quecksilberhaltiges Pulver aus, das im Verlaufe der Operation sich gelbgrün färbt. Man erhält so schliesslich ein Gemenge jener sich anfänglich ausscheidenden Quecksilberverbindung mit überschüssigem Quecksilberoxyd. Um letzteres zu vermeiden, wandte ich nur die Hälfte des zum Entschwefeln nöthigen Quecksilberoxyds an und beseitigte das überschüssige Rhodanguanidin durch öfteres Auswaschen mit heissem Wasser. Der so erhaltene grauschwarze Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Kalilauge gekocht zersetzt er sich unter Entwicklung von Ammoniak. Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Säuren. Mit diesen bildet er anscheinend Doppelsalze.

Salzsäure löst die Quecksilberverbindung leicht auf; es krystallisiren glänzende, weisse Blättchen aus, die sich leicht in Alkohol lösen. Ihre Analyse führte zu der Formel: $CN_3H_6Cl_5Hg_2$, was einer aus zwei Molekülen Quecksilberchlorid und einem Molekül salzsaurem Guanidin bestehenden Doppelverbindung entspricht.

Mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sich die ursprüngliche Verbindung in ein krystallinisches, weisses Pulver.

Mit Essigsäure und anderen Säuren entstehen ähnliche krystallisirende Verbindungen, mit deren Untersuchung ich jetzt beschäftigt bin.

Wendet man Bleioxyd zum Entschwefeln an, so scheidet sich anscheinend ein der Quecksilberverbindung ähnlich zusammengesetzter Körper aus.

Zu anderen Ergebnissen gelangte ich durch Eintragen von Bleioxyd oder besser metallischem Blei in schmelzendes Rhodanguanidin. Auch hier entwickelt sich viel Ammoniak, und man muss bald mit Zusetzen von Blei aufhören, da die Masse in Folge des sich ausscheidenden Schwefelbleies immer dickflüssiger wird. Die erhaltene Schmelze wurde in Wasser gelöst, vom Schwefelblei getrennt und auf dem Wasserbade eingeengt. Es schied sich ein weisser flockiger Körper aus, der durch seine schwere Löslichkeit in kaltem Alkohol leicht vom anhängenden Rhodanguanidin befreit wurde. Unter dem Mikroskope erscheint er als ein Haufwerk von kleinen Nadeln. Seine Zusammensetzung ist: $C_5 N_9 H_{11} O$.

Trägt man Kupfer in schmelzendes Rhodanguanidin ein, so entwickelt sich nur wenig Ammoniak, dagegen macht sich ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar.

Ich beabsichtige, die rhodanwasserstoffsauren Salze der substituirten Guanidine ebenfalls wie das Rhodanguanidin zu behandeln, um so einen besseren Einblick in die Constitution der angeführten Verbindungen zu gewinnen, und hoffe, bald ausführlicher darauf zurückkommen zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Februar 1879.

Ueber Oxyphenylpropionsäure;

vorläufige Mittheilung

von

L. Saarbach.

Die durch Einwirkung von Phenolnatrium auf α-chlorpropionsaures Natron analog der Oxyphenylessigsäure entstehende Oxyphenylpropionsäure, $CH_3 CH (O C_6 H_5) COOH$, habe ich zum Gegenstand einer genaueren Untersuchung gemacht.

Diese Säure krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in glasglänzenden Nadeln, welche bei 112—113° schmelzen; sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Das Kali- und das Natronsalz derselben krystallisiren gut aus wässriger Lösung; in Alkohol sind sie sehr schwer löslich.

Lässt man in die heisse wässrige Lösung der Säure Bromwasser eintröpfeln, bis diese Lösung sich gelblich färbt, so erhält man eine Monobromoxyphenylpropionsäure, $C_9H_9BrO_3$, vermuthlich $CH_3CH(OC_6H_4Br)COOH$. Mit der Untersuchung dieser Säure bin ich eben beschäftigt, und ich hoffe darüber, sowie über die Resultate der Untersuchung der Oxyphenylpropionsäure und ihrer Derivate bald ausführlicher zu berichten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1879.

Zur Kenntniss des Weinöls;

vorläufige Mittheilung

von

Ernst Hartwig.

Das bei der fabrikmässigen Darstellung des Aethyläthers sich bildende Weinöl ist bisher noch gar nicht untersucht worden. Ich habe es daher unternommen, dieses Produkt einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Durch oft wiederholte fractionirte Destillation, zuletzt unter Anwendung des Linnemann'schen Platindrahtnetzapparates, ist es mir gelungen, das Weinöl in zahlreiche Componenten zu zerlegen, deren Natur ich durch die verschiedenartigsten Reactionen darzulegen gesucht habe. Nach den bisherigen Erfahrungen musste ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole die Bildung von Homologen des Aethyläthers und Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe annehmen. Bisher ist es mir noch nicht gelungen, derartige Körper rein abzuscheiden, während ich durch die Verbindungsfähigkeit mehrerer Fractionen mit sauren schwefligsauren Alkalien auf Aldehyde und Ketone hingewiesen wurde. Von letzteren habe ich eins von der empirischen Formel $C_8H_{16}O$ durch Ueberführung in den zugehörigen Alkohol und nachherige Oxydation mittelst Chromsäure genau charakterisirt.

Mehrere andere Körper von ähnlichen Eigenschaften habe ich soeben unter Händen und hoffe hierüber, so wie über einige andere Fractionen des Weinöls bald ausführlich berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1879.

Ueber die Pyromekonsäure;

von

Hermann Ost.

Erste Abhandlung (Habilitationsschrift).

Die heutige Eintheilung der organischen Chemie in zwei scharf von einander getrennte Gebiete, in die „fetten“ und die „aromatischen“ Verbindungen, kann unmöglich den natürlichen Verhältnissen entsprechen, da in der Natur scharfe Grenzen nicht gezogen sind. Es werden ohne Zweifel Substanzen existiren, welche nicht nur in ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihrem chemischen Charakter zwischen beiden Körperklassen in der Mitte stehen, und es ist die Aufgabe der Chemiker, danach zu suchen.

Die „ungesättigten“ Verbindungen bilden, was empirische Zusammensetzung betrifft, einen ununterbrochenen Uebergang zwischen den Derivaten des Grubengases und denen des Benzols; es ist zu erwarten, dass die kohlenstoffreicheren und wasserstoffärmeren Glieder derselben sich auch in ihrem chemischen Verhalten den aromatischen Verbindungen nähern werden.

Hierher gehörende Körper sind bis jetzt nur sehr wenig untersucht. Am besten bekannt ist die Brenzschleimsäure und ihre zahlreichen Derivate: Furfurol, Pyrrhol, Tetraphenol u. s. f.[1]) Sind dieselben wirklich Abkömmlinge eines Kohlenwasserstoffs C_4H_4, welcher in der Mitte zwischen dem Acetylen und dem Benzol steht, so wird ihre weitere Untersuchung nicht blos eine grosse Lücke im Lehrgebäude der organischen Chemie ausfüllen, sondern auch vielleicht für die Frage nach der Constitution des Benzols neue Aufschlüsse liefern.

Isomer mit Brenzschleimsäure ist die Pyromekonsäure. Die im Mohn an die Opiumbasen gebundene Mekon-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 253. — Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 355, 1186, 1358, 1500, 1861, 1961; **11**, 281, 842, 1085, 1671, 1810.

säure $C_7H_4O_7$ geht bekanntlich beim Kochen mit Salzsäure unter Abgabe von einem Molekül Kohlensäure in Komensäure $C_6H_4O_5$ über; beide Säuren geben bei der Destillation unter Verlust von Kohlensäure Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$. Diese Mekonsäuregruppe steht bis jetzt ganz isolirt da; wiederholte Untersuchungen derselben haben zwar zahlreiche Salze, Aether-, Amid- und Haloidsubstitutionsprodukte kennen gelehrt, aber es ist noch nicht gelungen, gut charakterisirte wasserstoffreichere, oder andere bekannte Verbindungen daraus darzustellen.

Von der Pyromekonsäure gilt dasselbe, wie von der Brenzschleimsäure; enthält sie, wie diese, Carboxyl, so kann sie auch zu einem Tetrol C_4H_4 führen; sind dagegen alle fünf Kohlenstoffatome Bestandtheile des Radicals, enthält sie z. B. die drei Sauerstoffatome mit Wasserstoff verbunden als Hydroxyle, so wird sie vielleicht von einem Kohlenwasserstoff C_5H_4 abstammen, dem nächst niederen Homologon des Benzols. In beiden Fällen verspricht eine eingehende Untersuchung der Pyromekonsäure interessante Resultate, und ich habe mich zu dieser Arbeit um so lieber entschlossen, als die Mekonsäure und ihre Abkömmlinge, obgleich schon sehr lange bekannt, in letzter Zeit von den Chemikern auffallend vernachlässigt worden sind.

Im Folgenden sind die ersten Ergebnisse meiner Arbeit mitgetheilt; ich kann zunächst nur Beiträge zur Kenntniss des Charakters der Pyromekonsäure liefern.

Ermöglicht wurden meine Versuche durch die Liberalität der Herren T. u. H. Smith u. Co., Besitzer der grossen Alkaloid-Fabrik in Edinburgh, und deren Betriebschemiker Herrn G. Delitsch, welche mir wiederholt sehr bedeutende Quantitäten mekonsauren Kalkes und unter Anderem auch mehrere Kilogramme reiner Mekonsäure zum Geschenk gemacht haben. Ich spreche den genannten Herren auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Nach Liebig ist die Mekonsäure eine dreibasische Säure und die Komensäure zweibasisch, weil jene drei, diese zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält.

Nun aber haben in jener bis jetzt nur zwei, in dieser nur ein Atom Wasserstoff durch Aethyl ersetzt werden können, das eine basische Wasserstoffatom spielt demnach eine etwas andere Rolle als die übrigen, was vorläufig durch die Formeln:

$$C_5HO_2\begin{cases}COOH\\COOH\\OH\end{cases} = \text{Mekonsäure}$$

$$C_5H_2O_2\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} = \text{Komensäure}$$

ausgedrückt werden mag. Für die Pyromekonsäure, welche eine sehr schwache einbasische Säure ist, deren Aether man noch nicht kennt, wird dann die Formel $C_5H_3O_2.OH$ zu wählen sein.

Die Pyromekonsäure wurde 1817 von Sertürner entdeckt und von Robiquet[1]) als eine eigenthümliche, von der Mekonsäure verschiedene Säure erkannt. Stenhouse[2]) stellte einige Salze dar und wies ihre Verschiedenheit von der Brenzschleimsäure nach. Er sowohl, wie Brown[3]) gewannen nur Salze von der Zusammensetzung $C_5H_3O_2.OM$; merkwürdiger Weise aber keine Alkalisalze, vielmehr soll nach ihnen Pyromekonsäure aus überschüssiger wässriger Kalilauge unverändert auskrystallisiren. Auch den Aether erhielten sie nicht. Brown[4]) stellte ferner eine Monobrom- und Monojod-Pyromekonsäure dar, beide einbasische Säuren. Durch überschüssiges Brom, durch Chlor oder Salpetersäure entsteht daraus Oxalsäure, durch letzteres Reagens unter stürmischer Gasentwicklung ausserdem viel Blausäure. Ein Ueberschuss von Chlorjod verwandelt die Pyromekonsäure in einen dem Jodoform sehr ähnlichen, wahrscheinlich mit ihm identischen[5]) Körper, welchen Brown Jodmekon nennt, und dem er die Formel $C_3H_3J_8O_3$ beilegt.

---

1) Robiquet, Ann. Chem. Pharm. **5**, 90.
2) Stenhouse, daselbst **49**, 18.
3) Brown, Ann. Chem. Pharm. **84**, 32.
4) Brown, daselbst **92**, 321.
5) Kekulé, Lehrb. **2**, 426.

v. Korff[1]) liess Natriumamalgam auf Pyromekonsäure einwirken, erhielt aber keine zur Untersuchung geeigneten Produkte.

Ganz neuerdings hat Ihlée[2]) einige Versuche über Pyromekonsäure mitgetheilt. Er zeigt, dass sie sich sehr wohl mit Alkalien verbindet (mit Kali z. B. zu $C_5H_3O_2 . OK$), wenn man beide in alkoholischer Lösung mischt, und dass Aether der mit überschüssigem Alkali versetzten wässrigen Pyromekonsäurelösung keine Spur freie Säure entzieht. Durch Zersetzung von kohlensaurem Kalk und Baryt mittelst Pyromekonsäure gewinnt er nicht die neutralen, von Stenhouse und Brown beschriebenen Salze, sondern solche, die nach der Formel $C_5H_3O_2 . OM + C_5H_3O_2 . OH$ zusammengesetzt sind. Er hält deshalb die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass die Formel der Pyromekonsäure zu verdoppeln sei, wogegen allerdings ihr niedriger Siedepunkt (227—228°) spreche. Den Aether derselben hat auch Ihlée nicht darstellen können. Endlich weist Ihlée nach, dass beim Kochen der Pyromekonsäure mit Barytwasser Ameisensäure entsteht; das von Stenhouse und Brown beobachtete Auskrystallisiren von freier Pyromekonsäure aus wässrigen Alkalien wird demnach durch Bildung von Ameisensäure und Sauerwerden der ursprünglich alkalischen Flüssigkeit zu erklären sein.

Ueber die Darstellung der Pyromekonsäure habe ich nur wenig Neues mitzutheilen. Ich destillirte aus einer eisernen Retorte, die mit Rührvorrichtung versehen war und im Metallbad erhitzt wurde, je 1 Pfd. krystallisirte Mekonsäure, und zwar verjagte ich zunächst bei 120—150° das Krystallwasser[3]), dann wurde die Vorlage gewechselt und stärker erhitzt, bis 300° und darüber, zuletzt im Kohlensäurestrom, um die gebildete Pyromekonsäure rasch der Einwirkung der Hitze zu entziehen.

---

[1]) v. Korff, Ann. Chem. Pharm. 138, 196.

[2]) Ihlée, daselbst 188, 31.

[3]) Die Mekonsäure verliert ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf dem Wasserbade nur unvollständig.

Das Destillat ist vollkommen fest und frei von öligen Beimengungen, nur ein Geruch nach Essigsäure und ein eigenthümlicher anderer, an den der sauren Milch erinnernd, treten dabei auf. Gleichwohl ist das feste Destillat noch nicht reine Pyromekonsäure, es enthält noch einen anderen festen Körper in kleiner Menge, welcher viel schwerer flüchtig ist und sich vorzugsweise oben in der Retorte in federförmigen Krystallen absetzt. Schon Stenhouse[1]) hat diesen Körper beobachtet und ihn

Parakomensäure

genannt. Er fand, dass derselbe mit der Komensäure gleiche Zusammensetzung besitzt, ihr überhaupt sehr ähnlich ist, namentlich auch in Bezug auf geringe Löslichkeit in Wasser; er glaubte aber im Verhalten der Kupfer- und Bleisalze beider Säuren kleine Verschiedenheiten gefunden zu haben. Ich habe eine grössere Menge dieser Krystalle gesammelt, durch Ueberführen in das schwer lösliche Ammonsalz und Umkrystallisiren gereinigt und mit reiner Komensäure verglichen. Ich konnte absolut keine Unterschiede wahrnehmen. Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung beider Säuren mit wenig essigsaurem Blei, so wird der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln von der frei gewordenen Essigsäure sofort wieder gelöst, erst mit mehr essigsaurem Blei bleibt der Niederschlag bestehen, ist aber in Essigsäure leicht löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich nun nach kurzer Zeit ein schwerer körniger Niederschlag aus, der sich in der Kälte auch in einem grossen Ueberschuss von Essigsäure nicht mehr auflöst. In concentrirten Lösungen tritt die Ausscheidung dieses körnigen Bleisalzes rascher ein, und wahrscheinlich hat Stenhouse mit Lösungen von verschiedener Concentration gearbeitet.

Genau wie gegen essigsaures Blei verhalten sich Komen- und die sogen. Parakomensäure gegen essigsaures Kupfer. Mit Chlorbarium geben die freien Säuren keine Fällung, erst nach Zusatz von Ammoniak tritt bei beiden eine Ausscheidung

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 49, 18.

von weissen Nädelchen ein. Auch durch Krystallform und Löslichkeit in Wasser erwies sich die Parakomensäure als vollkommen identisch mit Komensäure.

0,5565 Grm. gaben 0,9388 Grm. CO_2 und 0,1345 Grm. H_2O = 46,01 % C uns 2,68 % H. (Die Formel der Komensäure $C_6H_4O_5$ verlangt C = 46,15 % C und 2,56 % H.)

Von dieser Komensäure können, nach der ersten Destillation, kleine Mengen der Pyromekonsäure beigemengt sein; um auch diese vollständig in Pyromekonsäure überzuführen, und überhaupt zur weiteren Reinigung der letzteren ist eine zweite Destillation erforderlich, die aus kleinen Glasretorten vorgenommen wird. Durch Krystallisation aus heissem Wasser erhält man dann die Pyromekonsäure vollkommen rein in grossen farblosen Prismen, welche bei 117° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt wird durch weiteres Destilliren und Umkrystallisiren der Säure nicht mehr geändert.

Ihlée, der die Säure nur einmal destillirte, fand den Schmelzpunkt bei 121,5°, frühere Beobachter noch höher; ich beobachtete bei einem durch einmalige Destillation und Umkrystallisiren gewonnenen Präparate den Schmelzpunkt 119,5°. Ohne Zweifel war hier noch etwas Komensäure beigemengt.

Ich erhielt im Durchschnitt aus 7 Theilen krystallisirter Mekonsäure 1 Thl. chemisch reine Pyromekonsäure.

0,833 Grm. gaben 0,654 Grm. CO_2 und 0,1135 Grm. H_2O.

Berechnet.				Gefunden.
C_5	=	60	53,57	53,56
H_4	=	4	3,57	3.79
O_3	=	48	42,86	—
		112	100,00	

Die Pyromekonsäure ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in Alkohol. Aus den heissen Lösungen krystallisirt sie in grossen glänzenden Prismen, besonders schön aus Weingeist. In Aether ist sie ziemlich schwer löslich, sie wird der wässrigen Lösung durch Schütteln mit viel Aether nur langsam entzogen. Ziemlich leicht löst sie sich in Chloroform.

Sie giebt, wie die Mekonsäure und Komensäure, mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung.

Sie verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen auf 100° vollständig ohne Rückstand, in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0,5 Grm. reine trockne Säure, auf einem Uhrglase ausgebreitet, verloren beim Stehen an der Luft in 10 Tagen 0,0145 Grm. = 3 %.

Mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig, die wässrige Lösung lässt sich fast ohne Verlust an Säure eindampfen. Sie siedet constant bei etwa 225° (uncorr.), wobei nur ein geringer kohliger Rückstand bleibt. Ein Versuch, die Dampfdichte in der Barometerleere bei der Siedetemperatur des Anilins zu bestimmen, misslang, da hierbei die Pyromekonsäure zu langsam verdampfte und partiell zersetzt wurde.

Die Pyromekonsäure besitzt sehr schwach saure Eigenschaften. Ihre wässrige Lösung färbt zwar Lakmus entschieden roth, aber die Färbung ist, wie man namentlich bei verdünnten Lösungen und bei Anwendung von viel Lakmus beobachten kann, nur weinroth. Durch eine Spur Mineralsäure geht die Färbung scharf in's Zwiebelrothe über. Ein paar Tropfen Alkalilauge bewirken Bläuung.

Salze der Pyromekonsäure.

Trotz ihrer schwach sauren Eigenschaften bildet die Pyromekonsäure sehr wohl charakterisirte und gut krystallisirende Salze, und zwar zwei Reihen:

a) neutrale: $C_5H_3O_2 . OM$ und

b) saure: $C_5H_3O_2 . OM + C_5H_3O_2 . OH$.

Letztere sind eigenthümliche, für die Pyromekonsäure charakteristische Doppelverbindungen, die ich der Kürze halber als Derivate der „Dipyromekonsäure" bezeichnen will. Beide Reihen der Salze reagiren alkalisch. Sie sind sämmtlich sehr unbeständig, färben sich am Licht, vertragen nicht Kochen mit Wasser, bräunen sich auch im trocknen

Zustande meist schon bei 100° und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen unter schwacher Verpuffung. Durch einen geringen Ueberschuss einer Basis, namentlich eines fixen Alkalis, wird die Pyromekonsäure schon in der Kälte ziemlich rasch zerstört; es entstehen dabei grosse Mengen Ameisensäure.

Pyromekonsaures Kali, $C_5H_3O_2.OK$. Mischt man höchst concentrirte heisse wässrige Lösungen von Pyromekonsäure (1 Mol.) und überschüssigem Kali (4 Mol.), so scheiden sich beim Abkühlen lange Nadeln des neutralen Kalisalzes aus. Dieselben wurden mit der Luftpumpe abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen (sie sind in reinem Wasser ausserordentlich leicht löslich), bei 100° getrocknet und analysirt.

0,441 Grm. gaben 0,2175 Grm. CO_3K_2 = 27,8 % K (ber. 26,0 %).

Das Salz enthielt also noch eine kleine Menge Kali beigemischt.

Durch Auflösen desselben in absolutem Alkohol und Verdunstenlassen im Vacuum blieben Nadeln zurück, welche 26,0 % K enthielten.

0,5595 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2575 Grm. CO_3K_2.

Ihlée erhielt durch Fällung in alkoholischer Lösung dasselbe Salz.

Ist die wässrige Lösung der Pyromekonsäure etwas weniger concentrirt, so scheidet sich auf Zusatz von Kali nichts ab, nach längerem Stehen enthält die Flüssigkeit grosse Mengen Ameisensäure. So wurden aus 15 Grm. Säure nach etwa 14tägigem Stehen ca. 6 Grm. reines ameisensaures Blei in Nadeln erhalten.

(Pb gefunden: 70,0 %, ber. für $(HCOO)_2Pb$ = 69,7 %.)

Dipyromekonsaures Natron, $C_5H_3O_2.ONa + C_5H_3O_2.OH$. Eine kalte alkoholische Lösung der Pyromekonsäure wurde mit alkoholischem Natron in ungenügender Menge gefällt. Der krystallinische weisse Niederschlag ist wasserfrei; er enthielt 9,40 % Na.

0,457 Grm. gaben 0,099 Grm. CO_3Na_2 (ber. für das saure Salz 9,35 % Na).

Zu einem anderen Theil der Lösung fügte ich nur so

wenig Natron, dass zunächst kein Niederschlag entstand; das allmählich auskrystallisirende Salz war mit jenem identisch.

0,395 Grm. gaben 0,0825 Grm. CO_3Na_2 = 9,1 % Na.

Dies trockne Natronsalz wird schon bei 100° allmählich unter Bräuung und Gewichtsverlust zersetzt.

Beim Erhitzen der alkalischen Lösung mit dem Niederschlage färbte sich letzterer gleichfalls gelb und enthielt jetzt etwa 15 % Na (das neutrale Salz verlangt 17,2 % Na).

Ammonsalz. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Pyromekonsäure gegen Ammoniak. Uebergiesst man die wässrige Lösung der Säure mit wässrigem Ammoniak in grossem Ueberschuss, so krystallisirt, wie schon Stenhouse fand, beim Verdunsten reine Pyromekonsäure aus. Mischt man die alkoholischen Lösungen beider, so fällt ein Ammonsalz als weisser Niederschlag aus, der beim Kochen unter Verlust des Ammoniaks allmählich wieder in Lösung geht. Filtrirt man den Niederschlag ab, und lässt ihn über Schwefelsäure stehen, so ist nach kurzer Zeit alles Ammoniak daraus verschwunden, und reine Pyromekonsäure bleibt zurück. Auch beim Stehen an der Luft verliert dieses Salz den grössten Theil des Ammoniaks.

Salze der alkalischen Erden. Die freie Pyromekonsäure giebt auch in concentrirtester Lösung mit Chlorbarium und Chlorcalcium keine Fällungen, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak, und zwar entstehen mit viel Ammoniak die neutralen, mit wenig die sauren Salze. Letztere erhält man auch, wie Ihlée fand, durch Zersetzung der kohlensauren Erdalkalien mit Pyromekonsäure, merkwürdigerweise aber nicht die neutralen. Die sauren Salze lösen sich in wässrigem Ammoniak zunächst auf, aus der klaren Lösung scheiden sich alsbald die neutralen Salze aus, und zwar um so rascher, je concentrirter die Lösungen sind.

Die Kalk- und Barytsalze sind in Berührung mit kaltem Wasser beständig, die erhitzten Lösungen dagegen färben sich rasch gelb, und nach kurzem Kochen sind aus den braunen Flüssigkeiten keine Krystalle mehr zu erhalten. Ich habe diese Beobachtungen Ihlée's in vollem Umfange

bestätigt gefunden. Die Barytsalze sind leichter löslich und unbeständiger, als die Kalksalze.

Pyromekonsaurer Baryt, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt aus der stark ammoniakalischen Lösung in seideglänzenden, meist etwas gelblich gefärbten Büscheln aus. Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich; es lässt sich bei raschem Operiren aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren. Bei 100° verliert es 2 Mol. Krystallwasser, bei längerem Erhitzen aber tritt unter Bräunung weiterer Gewichtsverlust ein.

1) 0,643 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,308 Grm. CO_3Ba = 33,31 % Ba. (ber. 33,17 %).

2) 0,5465 Grm. gaben 0,2605 Grm. CO_3Ba = 33,09 % Ba.

3) 0,901 Grm. verloren bei 100° 0,081 Grm. an Gewicht = 9,0% (ber. 8,7 %).

4) 0,391 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,452 Grm. CO_2 und 0,0815 Grm. H_2O. Gefunden: C = 31,53 % (ber. 31,83 %), H = 2,32 % (ber. 2,12 %).

5) 0,4385 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,228 Grm. CO_3Ba = 36,16 % Ba (ber. 36,34 %).

Brown's Angaben weichen etwas von den meinigen ab.

Dipyromekonsaurer Baryt, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ba + 2C_5H_3O_2.OH$. Kleine gelbliche, gut ausgebildete wasserfreie Prismen.

0,8055 Grm. gaben 0,270 Grm. CO_3Ba = 23,3 % Ba (ber. 23,5 %).

Ihlée erhielt dasselbe Resultat.

Pyromekonsaurer Kalk, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ca$ + aq. Krystallisirt in langen voluminösen weissen Nadeln, die sich aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren lassen. Das Salz enthält etwa 30 % Krystallwasser, die es langsam über Schwefelsäure, schneller und vollständig bei 100° verliert. Das trockne Salz ist bei 100° beständig.

1) 0,2745 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,059 Grm. CaO = 15,35 % Ca (ber. für wasserfreies Salz Ca = 15,27 %).

2) 0,2395 Grm. gaben 0,0515 Grm. CaO = 15,36 % Ca.

3) 0,4305 Grm. mittelst eines sehr grossen Ueberschusses Ammo-

niak dargestellt, gaben, bei 100° getrocknet, 0,0915 Grm. CaO = 15,18 % Ca.

Nach Brown enthält das bei 100° getrocknete Salz 1 Mol. Krystallwasser.

Dipyromekonsaurer Kalk, $(C_5H_3O_2)_2O_2Ca + 2C_5H_3O_2.OH$. Kleine farblose Prismen, dem entsprechenden Barytsalz vollkommen gleichend, vielleicht damit isomorph. Es ist wässerfrei.

1) 0,4345 Grm. gaben 0,0505 Grm. CaO = 8,29 % Ca (ber. 8,23 %). (Ihlée erhielt dasselbe Resultat.)

2) 0,396 Grm. gaben 0,716 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O. Gefunden: C = 49,31 % (ber. 49,38 %); H = 2,99 % (ber. 2,88 %).

Wegen der Existenz der sauren Salze könnte man geneigt sein, das Molekulargewicht der Pyromekonsäure zu verdoppeln. Es ist aber die einfache Formel ohne Zweifel die richtige, was sich auch ohne Dampfdichtebestimmung durch chemische Reactionen beweisen lässt. Alle sauren Salze spalten nämlich leicht ein Molekül freie Pyromekonsäure ab. Schüttelt man z. B. das in Wasser suspendirte saure Kalksalz mit Aether, so nimmt dieser allmählich erhebliche Mengen Pyromekonsäure daraus auf, während das neutrale Salz unter gleichen Bedingungen keine Spur freie Säure abgiebt. Bei 100°—150° verlieren alle sauren Salze beträchtliche Mengen Pyromekonsäure, besonders glatt das Kalksalz, welches sich geradeauf spaltet in neutrales Salz und freie Pyromekonsäure, ganz analog dem sauren essigsauren Kali. Auch alle übrigen Doppelverbindungen, welche die Pyromekonsäure mit Vorliebe bildet, werden leicht in ihre beiden Bestandtheile zerlegt.

Acetylpyromekonsäure.

$C_5H_3O_2.OC_2H_3O$.

Erhitzt man gepulverte Pyromekonsäure mit Acetylchlorid am Rückflusskühler, so entweicht Salzsäure, und die Pyromekonsäure geht nach kurzer Zeit in Lösung. Wenn keine Salzsäure mehr fortgeht, destillirt man das überschüssige Acetylchlorid ab und krystallisirt den nach dem Er-

kalten erstarrten Rückstand aus absolutem Alkohol um. Man erhält so die Monoacetylpyromekonsäure in schönen farblosen Prismen, welche mit der Pyromekonsäure viel Aehnlichkeit haben, sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform lösen, aber mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Die Verbindung schmilzt bei 91°.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfällt sie rasch in Pyromekonsäure und Essigsäure.

1) 0,3105 Grm. gaben 0,622 Grm. CO_2 und 0,1125 Grm. H_2O.
2) 0,222 Grm. gaben 0,445 Grm. CO_2 und 0,079 Grm. H_2O.

	Gefunden.		Berechnet für		
			Mono-	Di-	Tri-
	1.	2.	acetylpyromekonsäure.		
C =	54,63	54,67	54,55	55,10	55,46
H =	4,03	3,95	3,90	4,08	4,20

Salzsäure-Pyromekonsäure.

$$C_5H_3O_2.OH + HCl.$$

Durch die Chloride des Phosphors wird trockne Pyromekonsäure beim Erwärmen verkohlt. Mischt man beide in ätherischer Lösung, so scheiden sich, wenn der Aether nicht ganz wasserfrei ist, nach kurzer Zeit kleine weisse Krystallnadeln aus, welche eine Verbindung von Pyromekonsäure mit Salzsäure sind. Denselben Körper erhält man leicht in grosser Menge durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pyromekonsäurelösung.

Er ist in Aether unlöslich; mit Wasser oder Alkohol zersetzt er sich sofort in beide Componenten. Beim Stehen an der Luft wird er zunächst feucht, giebt aber dann in kurzer Zeit Salzsäure und Feuchtigkeit ab, und reine Pyromekonsäure bleibt zurück.

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung wurde analysirt:

1) 0,360 Grm. mit Wasser zersetzt, gaben 0,343 Grm. AgCl.
2) 0,355 Grm., mit Kalk geglüht, gaben 0,341 Grm. AgCl.
3) 0,299 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,4425 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O.

		Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
C_5	=	60	40,40	—	—	40,36
H_5	=	5	3,37	—	—	3,73
O_3	=	48	32,32	—	—	—
Cl	=	35,5	23,91	23,6	23,76	—
		148,5	100,00			

Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über trockne Pyromekonsäure vereinigen sich beide Körper nur spurenweise.

Schwefelsäure-Pyromekonsäure.

Fügt man zu einer absolut ätherischen Lösung von Pyromekonsäure Schwefelsäurehydrat, so setzen sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes Krystalle ab. Nimmt man von beiden Substanzen gleiche Moleküle, so schiessen Nadeln von der Zusammensetzung: $C_5H_3O_2 . OH + SO_4H_2$ an; bei ungenügender Schwefelsäure bilden sich Prismen von der Formel: $2(C_5H_3O_2 . OH) + SO_4H_2$.

a) Nadeln. 0,254 Grm. gaben 0,282 Grm. SO_4Ba = 46,7 % SO_4H_2 (ber. 46,7 %).

b) Prismen. 1) 0,499 Grm. gaben 0,3645 Grm. SO_4Ba = 30,7 % SO_4H_2 (ber. 30,44 %). 2) 0,7335 Grm. einer anderen Probe gaben 0,5485 Grm. SO_4Ba = 31,45 % SO_4H_2.

Beide Verbindungen schmelzen leicht beim gelinden Erwärmen und erstarren beim Erkalten wieder zu einer weissen Krystallmasse. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort in ihre Bestandtheile.

Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Pyromekonsäure.

Uebergiesst man Pyromekonsäure mit rauchender Salpetersäure, oder erwärmt man mit weniger concentrirter, so tritt eine äusserst stürmische Reaction ein, wobei die Pyromekonsäure total zerstört wird. Dabei entstehen, wie schon

Brown fand, grosse Mengen Blausäure[1]), ausserdem findet sich nur etwas Oxalsäure in der Flüssigkeit.

Diese massenhafte Blausäurebildung, welche vielleicht mit der Entstehung von Ameisensäure bei der Einwirkung der Alkalien in nahem Zusammenhang steht, ist in hohem Grade interessant. Ich habe deshalb die Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Pyromekonsäure etwas eingehender studirt und so einige stickstoffhaltige Derivate der Pyromekonsäure erhalten, durch deren weitere Untersuchung ich mit der Zeit dem Processe der Blausäurebildung auf den Grund zu kommen hoffe. Die dargestellten Körper verlangen allerdings zum Theil eine etwas subtile Behandlung.

Nitropyromekonsäure.

$$C_5 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{NO_2} O_2 . OH.$$

Um die totale Zerstörung der Pyromekonsäure durch Salpetersäure zu vermeiden, hat man nur nöthig, Wasser möglichst auszuschliessen.

Reines Salpetersäurehydrat und feste Pyromekonsäure wirken mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein, die sich bis zur Entflammung steigern kann.

Löst man 2 Theile Pyromekonsäure in 6 Theilen Eisessig, und setzt allmählich, während man das Gefäss mit einem Strahl kalten Wassers gut abkühlt, unter Umschütteln $1-1^1/_2$ Thle. Salpetersäurehydrat hinzu, so scheiden sich anfangs Krystalle aus, die vielleicht aus Salpetersäure-Pyromekonsäure bestehen. Nach kurzer Zeit beginnt eine sehr heftige Reaction, die man durch Abkühlung mässigt. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man eine reichliche Krystallisation von Nitropyromekonsäure, welche man abfil-

---

[1]) Kleine Mengen Blausäure bilden sich auch aus einigen aromatischen Nitroverbindungen beim Behandeln mit starken Basen, z. B. aus Pikrinsäure, Dinitrobenzol etc.; noch mehr davon entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogallussäure. Vgl. Ber. Berl. chem. Ges. **5**, S. 408. — Ann. Chem. Pharm. **198**, 371.

trirt, mit kaltem Wasser wäscht und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

In dem Eisessig bleibt nur wenig Nitroverbindung gelöst, dagegen finden sich darin viel Oxalsäure und Blausäure.

Dieselbe Nitropyromekonsäure erhält man durch anhaltendes Zuleiten von salpetriger Säure zu Pyromekonsäure, welche in Aether gelöst, oder darin suspendirt ist. Bei dieser Operation entsteht zunächst eine Nitrosoverbindung (s. unten), die dann weiter in die Nitropyromekonsäure übergeht. Auch hier findet stets, namentlich bei zu langem Einleiten, weitere Zersetzung statt. Man erhält nach beiden Methoden nur $^1/_4$—$^1/_3$ der angewandten Pyromekonsäure als Nitroverbindung. Die Analyse ergab:

1) 0,453 Grm. gaben 0,6327 Grm. CO_2 und 0,0855 Grm. H_2O.
2) 0,3065 Grm. gaben 22,9 Cc. N (Temp. 10°. Bar. = 751,5).
3) 0,333 Grm. gaben 0,469 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_5 = 60	= 38,22		38,09	—	38,41
H_3 = 3	= 1,91		2,10	—	2,20
O_5 = 80	= 50,95		—	—	—
N = 14	= 8,92		—	8,84	—
157	100,00				

1) und 2) waren mit Salpetersäurehydrat und Eisessig, 3) mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung dargestellt.

Die Nitropyromekonsäure krystallisirt in kleinen hellgelben, gut ausgebildeten Prismen, die schon in sehr geringer Menge dem Wasser eine intensiv gelbe Färbung ertheilen, ähnlich wie die Pikrinsäure. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; durch siedendes wird sie unter lebhafter Gasentwicklung (worunter salpetrige Säure etc.) zersetzt. Auch in kaltem Alkohol löst sie sich nur wenig, leichter in heissem, wird aber auch von diesem Lösungsmittel bei längerem Kochen zerstört. Gleichwohl ist absoluter Alkohol das beste Mittel, grössere Mengen umzukrystallisiren; man hat dabei Sorge zu tragen, dass die heisse Lösung rasch abgekühlt wird. Den im Alkohol gelöst bleibenden Theil gewinnt man durch vorsichtige Fällung mit alkoholischem Natron als

Natronsalz. In besonders schönen Krystallen wird die Nitropyromekonsäuse aus ihrer Lösung in käuflichem Aceton erhalten durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure. Auch aus heissem Eisessig krystallisirt sie gut. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Chloroform ist sie unlöslich.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Nitropyromekonsäure unter Aufblähen, ohne zu verpuffen. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutroth.

Nitropyromekonsaure Salze.

Die Nitropyromekonsäure ist eine stärkere Säure, als die Pyromekonsäure; sie bildet, wie es scheint, nur neutrale Salze.

Natronsalz, $C_5\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{NO_2}O_2 . ONa$. Nitropyromekonsäure löst sich beim Erwärmen in wässrigem kohlensaurem Natron unter Kohlensäureentwicklung auf, und beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz in goldgelben, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen aus. Durch überschüssiges kohlensaures Natron oder Aetznatron wird das Salz schon in der Kälte rasch zerstört.

Dasselbe Salz erhält man durch Fällung aus alkoholischer Lösung; ein Tropfen überschüssiges Natron verwandelt den gelben Niederschlag alsbald in eine braune schmierige Masse.

Das Salz ist wasserfrei. Beim Erhitzen explodirt es mit grosser Heftigkeit; ebenso erfolgt oft Explosion beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure.

1) 0,194 Grm., mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, gaben 0,078 Grm, SO_4Na_2.

2) 0,188 Grm. gaben 0,0735 Grm. SO_4Na_2.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
Na	= 12,85 %	13,0	12,67

Ich habe unter allen Umständen, mit viel und wenig Natron, nur das neutrale Salz erhalten.

Das Kalisalz, gleichfalls in kaltem Wasser ziemlich

schwer löslich, entsteht wie das Natronsalz und krystallisirt in goldgelben Nadeln.

Das Barytsalz und das Kalksalz erhält man als krystallinische Niederschläge durch doppelte Zersetzung aus den Alkalisalzen; ersteres ist schwer, letzteres etwas leichter löslich.

Silbersalz $C_5 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{NO_2} O_2 . OAg$. Dies für die Nitropyromekonsäure sehr charakteristische Salz entsteht schon aus der freien Säure und salpetersaurem Silber und bildet orangegelbe Krystallwärzchen, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Sehr kleine Mengen der Nitroverbindung lassen sich durch dasselbe leicht nachweisen.

Zur Darstellung desselben löst man Nitropyromekonsäure unter gelindem Erwärmen (bis etwa 50°) in Wasser auf und setzt überschüssige Silberlösung hinzu. Die Flüssigkeit wird rasch abgekühlt und nach dem Erkalten das Salz sogleich abfiltrirt.

Durch Erwärmen mit Wasser, langsam schon in der Kälte, wird es zersetzt unter Abscheidung von metallischem Silber. Beim Erhitzen für sich explodirt es.

0,767 Grm. gaben 0,411 Grm. AgCl = 40,3 % Ag (ber. 40,9 %).

Ein Versuch, mittelst dieses Silbersalzes den Aether der Nitropyromekonsäure zu gewinnen, war erfolglos. Das trockne Salz und reines Jodäthyl wirken in der Kälte nicht auf einander ein; kocht man mit einem Ueberschuss des letzteren, so scheidet sich nach einiger Zeit Jodsilber ab, aber zugleich entweicht salpetrige Säure, und man erhält nach Verdampfen des abfiltrirten Jodäthyls einen nicht krystallisirenden Syrup. Mit Jodäthyl und Alkohol wurde aus dem Silbersalz viel Nitropyromekonsäure regenerirt, zugleich trat der Geruch nach Cyanäthyl auf.

Salzsaure Amidopyromekonsäure.

$$C_5 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{NH_2} O_2 . OH . HCl + H_2O.$$

Behandelt man die in kaltem Wasser suspendirte Nitropyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure, so geht sie

nach kurzer Zeit in Lösung, und man gewinnt nach Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen salzsaure Amidopyromekonsäure. Die Reduction und das vollständige Ausfällen des Zinns haben keine Schwierigkeiten. Das Salz krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in grossen farblosen rhombischen Säulen, ist luftbeständig, und verliert auch über Aetzkalk und Schwefelsäure nichts an Gewicht. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° fortgeht. Durch Eindampfen mit Wasser verliert es keine Salzsäure.

1) 0,249 Grm. gaben 0,303 Grm. CO_2 und 0,1015 Grm. H_2O.
2) 0,5625 Grm. gaben 0,4535 Grm. AgCl.
3) 0,571 Grm. gaben 36,3 Cc. N (Bar. = 741,5, Temp. = 2°).
4) 0,4755 Grm. verloren bei 100° 0,049 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C_5	= 60	33,06	33,19	—	—	—
H_8	= 8	4,41	4,53	—	—	—
O_4	= 64	35,26	—	—	—	—
N	= 14	7,71	—	—	7,69	—
Cl	= 35,5	19,56	—	19,94 [1]	—	—
	181,5	100,00				
H_2O		9,9 %	—	—	—	10,3

Ammoniak scheidet aus der salzsauren Verbindung die freie Basis ab, die

Amidopyromekonsäure,

$$C_5 \frac{H_2}{NH_2} O_2 . OH.$$

Dieselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, und krystallisirt daraus in zolllangen farblosen Nadeln. Ihre wässrige Lösung reagirt neutral.

---

[1] Die Chlorbestimmung ist nicht ganz leicht auszuführen, da bei Gegenwart von viel Salpetersäure beim Erwärmen sich leicht Cyansilber, mit wenig Salpetersäure dagegen metallisches Silber oder schwer lösliche Silberverbindungen ausscheiden. Das Chlorsilber muss auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure gut ausgewaschen werden.

Sie giebt mit Eisenchlorid eine prächtige indigblaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in grün und schliesslich in blutroth übergeht. Wahrscheinlich wirkt die Eisenlösung oxydirend. Salpetersaures Silber giebt schon in der Kälte und in ganz verdünnter Lösung einen Niederschlag von metallischem Silber. Auch durch fixe Alkalien wird die Basis rasch zerstört, aber gegen Wasser, auch siedendes, ist sie beständig.

Ihr Platindoppelsalz ist leicht löslich.

0,3055 Grm. gaben 0,5295 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O.

		Berechnet.		Gefunden.
C_5	=	60	47,24	47,27
H_5	=	5	3,94	3,98
N	=	14	11,02	—
O_3	=	48	37,80	—
		127	100,00	

Nitroso-Dipyromekonsäure.

$$C_5 {}^{H_2}_{NO} O_2 . OH + C_5 H_3 O_2 . OH.$$

Diese Verbindung bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Pyromekonsäure als ein schön citrongelber, krystallinischer Niederschlag. Da sie durch überschüssige salpetrige Säure sehr leicht weiter in Nitropyromekonsäure übergeht, so resultirt in der Regel ein Gemenge von beiden; rein erhielt ich die Nitrosoverbindung nur auf folgende Weise:

In absoluten Aether wird unter Abkühlung sehr wenig salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1,32 spec. Gew.) eingeleitet, und dann eine kleine Menge höchst fein gepulverte Pyromekonsäure eingetragen. Man schüttelt rasch einige Male um, lässt die etwa ungelöst gebliebene schwere Pyromekonsäure sich absetzen, und giesst die Lösung in ein anderes Gefäss klar ab. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung des gelben Körpers, den man nach 5—10 Minuten abfiltrirt, mit Aether auswäscht

und über Schwefelsäure trocknet. Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_7$ und ist wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Nitrosopyromekonsäure mit Pyromekonsäure.

$$C_{10}H_7NO_7 = C_5\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{NO}O_2 . OH + C_5H_3O_2 . OH.$$

1) 0,234 Grm. gaben 0,409 Grm. CO_2 und 0,0635 Grm. H_2O.
2) 0,3125 Grm. gaben 14,5 Cc. N (Bar. = 752 Mm., T. = 7,5⁰).
3) 0,2735 Grm. gaben 0,471 Grm. CO_2 und 0,073 Grm. H_2O.
4) 0,2755 Grm. gaben 0,476 Grm. CO_2 und 0,076 Grm, H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C_{10}	= 120	47,43	47,62	—	46,97	47,12
H_7	= 7	2,77	3,0	—	2,97	3,07
N	= 14	5,53	—	5,57	—	—
O_7	= 112	44,27	—	—	—	—
	253	100,00				

Enthält der Aether mehr salpetrige Säure, oder löst man die Pyromekonsäure vorher in Aether und leitet dann salpetrige Säure ein, so ist dem Produkt, das sich äusserlich von der reinen Nitrosoverbindung nicht unterscheidet, immer Nitropyromekonsäure beigemengt, wie folgende Analysen von zwei verschiedenen Präparaten zeigen:

1a) 0,412 Grm. gaben 0,699 Grm. CO_2 und 0,105 Grm. H_2O.
1b) 0,344 Grm. gaben 0,5835 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O.
2) 0,342 Grm. gaben 0,5765 Grm. CO_2 und 0,097 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden.		
	$C_{10}H_7(NO)O_6$	$C_5H_3(NO_2)O_3$	1a.	1b.	2.
C =	47,43 %	38,22 %	46,27	46,26	45,97
H =	2,77 „	1,91 „	2,83	2,92	3,15

In beiden Präparaten liess sich die Nitroverbindung nachweisen und daraus abscheiden (s. unten).

Die Nitroso-Dipyromekonsäure ist eine höchst unbeständige Verbindung. In ganz reinem Zustande geruchlos, nimmt sie alsbald einen mehr oder weniger starken Geruch nach Blausäure an. Am Licht färbt sie sich dunkler, bei Lichtabschluss dagegen in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, ist

sie haltbar. Ueber Schwefelsäure verliert sie nichts an Gewicht. Beim vorsichtigen Erhitzen giebt sie zunächst etwas Pyromekonsäure aus, und schon bei wenig über 100° zersetzt sie sich vollständig unter Aufblähen. Mit concentrirter Schwefelsäure erzeugt sie eine braunrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Ich habe sie aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren können; diejenigen Flüssigkeiten, welche sie lösen, zersetzen sie auch. Von absolutem Alkohol wird sie in der Kälte zunächst nicht verändert, beim gelinden Erwärmen löst sie sich zu einer röthlichen Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten neben viel Syrup nur Krystalle von Pyromekonsäure erhalten werden. Offenbar zerlegt der Alkohol die Doppelverbindung in ihre beiden Bestandtheile, von denen nur die Pyromekonsäure krystallisirt. Hält die Substanz Nitroverbindung beigemengt, so bleibt diese beim Behandeln mit Alkohol ungelöst oder krystallisirt zuerst aus; kleine Mengen davon lassen sich so leicht nachweisen.

Wasser verhält sich anfangs wie Alkohol, in der Kälte löst es die Verbindung nicht, beim Erwärmen oder bei längerem Stehen, schneller bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Säure geht alles, bis auf etwa beigemengte Nitroverbindung, in Lösung. Dampft man die wässrige Lösung ein, wobei salpetrige Säure, Blausäure, Kohlensäure und andere Gase entweichen, so erhält man neben viel schmierigen Zersetzungsprodukten und einigen Krystallen von Pyromekonsäure noch einen neuen Körper von der Zusammensetzung $C_5 H_5 NO_4 + C_5 H_4 O_3$, welcher zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als die vorige Verbindung, und sich durch ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit und relativ grosse Beständigkeit vortheilhaft von ihr unterscheidet. Den Verlauf dieses höchst bemerkenswerthen Reductionsprocesses habe ich noch nicht ergründen können, da die Reaction sehr complicirt ist, und dabei zu viele Nebenprodukte auftreten. Auch ist die Ausbeute sehr schlecht, selbst wenn man, statt zu erwärmen, wochenlang in der Kälte stehen und die Flüssigkeit im Vacuum verdunsten lässt; sehr glatt dagegen verläuft die Reaction bei Zuhülfenahme eines Reductionsmittels, z. B. schwefliger

Säure. Man rührt die Nitroso-Dipyromekonsäure mit Wasser zu einem dicken Brei an, und leitet unter Abkühlung schweflige Säure ein. In kurzer Zeit wird alles gelöst und nach ein- bis zweitägigem Stehen krystallisirt die Hydroverbindung in reichlicher Menge aus.

Zur Darstellung dieses Körpers dient nicht die schwer zu beschaffende reine Nitroso-Dipyromekonsäure, sondern das Rohprodukt, welches man erhält, wenn man sehr fein gepulverte Pyromekonsäure in absolutem Aether suspendirt und salpetrige Säure im langsamen Strom einleitet, bis bei wiederholtem Umschütteln alles in ein homogenes, leichtes, gelbes Pulver verwandelt ist. Wird nicht zu viel salpetrige Säure zugeführt, und war der Aether absolut, so bekommt man fast das gleiche Gewicht der angewandten Pyromekonsäure an roher Nitrosoverbindung, welche gewöhnlich 10 bis 20 % Nitropyromekonsäure enthält. Man kann dabei denselben Aether zu mehreren, unmittelbar auf einander folgenden Operationen benutzen; ich verarbeite mit etwa 2 Kilo Aether 200 Grm. Pyromekonsäure, von der je 20—30 Grm. auf einmal eingetragen werden.

Wird nun diese rohe Nitroso-Dipyromekonsäure in der oben angegebenen Weise mit Wasser und schwefliger Säure behandelt, so löst sich nur die Nitrosoverbindung, die Nitropyromekonsäure bleibt zurück und wird durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol als werthvolles Nebenprodukt leicht rein gewonnen.

Indem man so die Darstellung beider Körper mit einander verbindet, erzielt man eine möglichst vollständige Ausnutzung des kostbaren Materials.

In wässriger Lösung bildet sich die Nitroso-Dipyromekonsäure durch Einleiten von salpetriger Säure nur bei guter Abkühlung in kleiner Menge und wird rasch wieder zerstört; mit salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure habe ich sie überhaupt nicht erhalten.

Die Nitroso-Dipyromekonsäure und die Nitropyromekonsäure sind die Endglieder folgender Reihe:

1) $C_5{}^{H_2}_{NO}O_2.OH + C_5H_3O_2.OH = \left\{\begin{array}{l}\text{Nitroso-Dipyromekon-}\\ \text{säure.}\end{array}\right.$

2) $C_5 \overset{H_2}{\underset{NO}{}} O_2 . OH$ = Nitrosopyromekonsäure.

3) $C_5 \overset{H_2}{\underset{NO_2}{}} O_2 . OH + C_5 H_3 O_2 . OH =$ { Nitro-Dipyromekonsäure.

4) $C_5 \overset{H_2}{\underset{NO_2}{}} O_2 . OH$ = Nitropyromekonsäure.

Die beiden Zwischenglieder konnte ich, wenigstens in analysirbarem Zustande, nicht gewinnen. Die freie Nitrosopyromekonsäure 2) scheint überhaupt nicht zu krystallisiren; die Nitro-Dipyromekonsäure 3) jedoch glaube ich in Händen gehabt zu haben. Löst man die rohe Nitrosoverbindung in gelinde erwärmtem absolutem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten zuweilen schöne voluminöse Nadeln aus, welche aber beim Filtriren und Auswaschen zusehends in die kleinen Prismen der Nitropyromekonsäure übergehen. Das leichte Zerfallen der Nitro-Dipyromekonsäure in ihre beiden Bestandtheile, von denen der eine vom Alkohol aufgenommen wird, ist leicht zu erklären, da die Nitropyromekonsäure sonst keine Doppelverbindungen zu bilden scheint.

Doppelverbindung $C_5 H_4 NO_3 . OH + C_5 H_3 O_2 . OH$.

Mit schwefliger Säure dargestellt, ist dieser Körper sogleich rein, jedoch ein wenig gefärbt. Er krystallisirt aus heissem Wasser in scharf ausgebildeten, spitzwinkeligen, monoklinen Tafeln mit vorwaltender rhombischer Geradendfläche. In kaltem Wasser ist er ziemlich schwer löslich, gebraucht aber zum vollständigen Auskrystallisiren längere Zeit.

1) 0,251 Grm. gaben 0,433 Grm. CO_2 und 0,088 Grm. H_2O.
2) 0,5235 Grm. gaben 26,7 Cc. N (Bar. = 739,5, T. = 21°).

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	47,06	47,05
H_9	9	3,53	3,89
N	14	5,49	5,64
O_7	112	43,92	—
	255	100,00	

Kocht man diese Doppelverbindung in einem Drechsel-schen Extractionsapparat[1]) mit Chloroform, so tritt Spaltung ein, die Pyromekonsäure geht in Lösung, und die reine

Oxypyromekazonsäure[2]),
$C_5H_4NO_3.OH$,

bleibt zurück. Der Process verläuft sehr glatt, man gewinnt beide Substanzen genau in den berechneten Mengen. Es ist aber dabei durchaus erforderlich, die frei gemachte Pyromekonsäure durch das Chloroform sogleich der Masse zu entziehen, was durch Drechsel's Apparat in der befriedigendsten Weise erreicht wird.

Dieselbe Spaltung erleidet die Doppelverbindung beim Erhitzen auf 120°, wobei die Pyromekonsäure sich verflüchtigt.

Die Oxypyromekazonsäure unterscheidet sich von der Amidopyromekonsäure durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff. Sie ist in heissem Wasser leicht, auch in kaltem und in Alkohol nicht sehr schwer löslich, unlöslich in Aether und Chloroform. Sie krystallisirt, mit reiner Thierkohle behandelt, aus Wasser in der Regel in blendend weissen Krystallnadeln mit einem Molekül Krystallwasser, häufig auch wasserfrei in kurzen dicken Prismen, selten in voluminösen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser.

Verschiedene Präparate verloren bei 100° 11,5 %, 19,75, 11,02, 11,4, 20,05 % Krystallwasser, mehrere andere nichts an Gewicht. (Ber. für 1 Mol. H_2O = 11,2 %, für 2 Mol. 20,1 %.)

Von der entwässerten Substanz gaben:

1) 0,313 Grm. 0,484 Grm. CO_2 und 0,1095 H_2O.
2) 0,3595 Grm. 30,6 Cc. N (Bar. = 748,5, T. = 17°).
3) 0,3185 Grm. 0,489 Grm. CO_2 und 0,108 H_2O.

---

1) Dies. Journ. [2] **15**, 350.

2) In der vorläufigen Mittheilung (dies. Journ. [2] **19**, 34) wurde dieser Körper als Hydronitrosopyromekonsäure bezeichnet; da er aber keine Nitrosoverbindung ist, so wähle ich für ihn und sein sauerstoffärmeres Derivat (S. 203) die Namen Oxypyromekazonsäure und Pyromekazonsäure; dieselben lassen sich später, wenn die Constitution dieser Verbindungen aufgeklärt sein wird, vielleicht durch bessere ersetzen.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
C_5	= 60	41,96	42,17	—	41,87
H_5	= 5	3,50	3,89	—	3,77
N	= 14	9,80	—	9,72	—
O_4	= 64	44,74	—	—	—
	143	100,00			

Die Oxypyromekazonsäure besitzt im Allgemeinen den Charakter der Pyromekonsäure. Sie ist eine einbasische Säure, und bildet neben den neutralen noch saure Salze; sie zersetzt kohlensaure Salze leicht und röthet blaues Lackmus.

Durch überschüssige Alkalien, und Basen überhaupt, wird sie rasch zerstört; dieselben erzeugen bei Zutritt von Sauerstoff meist schön blaue Niederschläge, die leider sehr unbeständig sind. Versetzt man z. B. die in viel lufthaltigem Wasser gelöste Säure mit Chlorbarium und Ammoniak, so entsteht ein prachtvoller kornblumenblauer Niederschlag, welcher bei Luftzutritt allmählich missfarbig wird. Eisenchlorid erzeugt mit der freien Säure eine höchst intensive, schmutzig violette Färbung; Silberlösung scheidet, wie mit der Amidopyromekonsäure, momentan metallisches Silber aus, auch ohne Zusatz von Ammoniak und ohne Wärmezufuhr. Auch gegen andere Oxydationsmittel, namentlich salpetrige Säure oder Salpetersäure, ist sie äusserst unbeständig. Ein krystallisirendes Oxydationsprodukt habe ich bis jetzt nicht erhalten. Gegen Säuren ist sie beständiger; man kann sie mit concentrirter Salzsäure eindampfen, ohne dass sie Zersetzung erleidet. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Aufblähen; ihre Salze verpuffen.

Löst man 1 Mol. Oxypyromekazonsäure und 1 Mol. Pyromekonsäure in heissem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten die oben beschriebene Doppelverbindung in den charakteristischen spitzwinkligen Tafeln aus, und zwar nur diese.

Die Oxypyromekazonsäure ist keine Nitrosoverbindung, wie aus ihrem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff her-

vorgeht (s. folg. S.), auch giebt sie die für viele Nitrosoverbindungen charakteristische Liebermann'sche Reaction (Färbung mit Phenol und conc. Schwefelsäure)[1] nicht.

Salze.

Saures Natronsalz, $C_5H_4NO_3.ONa + C_5H_4NO_3.OH$. Aus den berechneten Mengen der freien Säure und kohlensaurem Natron erhält man nicht das neutrale Salz, welches nicht zu krystallisiren scheint, sondern das saure. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet einen aus feinen Nädelchen bestehenden Krystallbrei.

Das in alkoholischer Lösung mit wenig Natron gefällte weisse Salz färbt sich mit mehr Natron intensiv blau, wird aber von Wasser farblos gelöst.

1) 0,450 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,079 Grm. CO_3Na_2 = 7,6 % Na (ber. 7,47 %).

2) 0,620 Grm. gaben 0,143 Grm. SO_4Na_2 = 7,5 % Na.

Das saure Kalisalz krystallisirt in grossen wasserfreien Prismen; es entsteht wie das saure Natronsalz.

0,4445 Grm. gaben 0,092 Grm. CO_3K_2 = 11,7 % K (ber. 12,0 %).

Neutrales Kalksalz $(C_5H_4NO_3)_2O_2Ca$. Versetzt man die Lösung des neutralen Natronsalzes mit Chlorcalcium, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. Er ist in Wasser sehr wenig löslich. Bei Luftabschluss ist er gegen Ammoniak ziemlich beständig, bei Luftzutritt dagegen färbt er sich damit allmählich blau.

0,310 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,053 Grm. CaO = 12,2 % Ca (ber. 12,35 %).

Das saure Natronsalz giebt mit Chlorcalcium dasselbe neutrale Kalksalz (gef. Ca = 11,6 %).

Das Barytsalz entsteht wie das Kalksalz, ist aber bei Luftzutritt sehr unbeständig.

Besonders schön krystallisirt das saure Thalliumsalz in schwer löslichen, wasserfreien, farblosen Nadeln. Man

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 247.

erhält es aus dem sauren Natronsalz durch Fällen mit schwefelsaurem Thalliumoxydul.

0,4615 Grm. gaben 0,3095 Grm. TlJ = 41,3 % Tl (ber. 41,7 %).

Die Oxypyromekazonsäure gleicht der Pyromekonsäure auch darin, dass sie sich direct mit Säuren verbindet, und zwar noch leichter als diese.

Salzsäure-Oxypyromekazonsäure.

$C_5H_4NO_3 . OH + HCl.$

Löst man die Oxypyromekazonsäure unter gelindem Erwärmen in concentrirter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung beider in harten Krusten aus. (Die Pyromekonsäure krystallisirt aus rauchender Salzsäure unverändert.) Die Krystalle verlieren über Aetzkalk keine Spur der chemisch gebundenen Salzsäure, werden aber von Wasser sofort in beide Componenten zerlegt. Aus der wässrigen Lösung erhält man wieder Krystalle der reinen Oxypyromekazonsäure.

0,313 Grm., über Kalk getrocknet, gaben 0,250 Grm. AgCl = 19,76 % Cl (ber. 19,77 %).

Eine Verbindung mit Jodwasserstoff entsteht auf dieselbe Weise und verhält sich ebenso.

Pyromekazonsäure.

$C_5H_4NO_2 . OH.$

Behandelt man Oxypyromekazonsäure mit Zinn und Salzsäure, so bleibt sie zunächst unverändert, erst nach längerer (achttägiger) Einwirkung in der Wärme tritt Reduction ein, welche darin besteht, dass ein Atom Sauerstoff ohne Ersatz herausgenommen wird. Die Reduction ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit, nach dem Verdünnen, mit Eisenchlorid eine rein indigblaue Färbung giebt.

Verdampft man nach Entfernung des Zinns die Lösung auf ein kleines Volum, so krystallisirt zunächst Salzsäure-Pyromekazonsäure heraus. Wird diese mit Wasser versetzt und zur Trockne verdampft, so geht die Salzsäure grösstentheils fort, und es bleibt eine vom Eisengehalt des Zinns

meist blau gefärbte Masse zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser reine Pyromekazonsäure liefert.

1) 0,3915 Grm. gaben 0,6755 Grm. CO_2 und 0,1415 Grm. H_2O.
0,3895 Grm. gaben 36,0 Cc. N (Temp. = 4,5⁰, B. = 745,5 Mm.).
2) 0,333 Grm. gaben 0,5765 Grm. CO_2 und 0,1195 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
C_5 =	60	47,24	47,06	47,22
H_5 =	5	3,94	4,02	3,99
N =	14	11,02	11,11	—
O_3 =	48	37,80	—	—
	127	100,00		

Die Pyromekazonsäure ist isomer mit Amidopyromekonsäure, besitzt aber ganz andere Eigenschaften. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glimmerartigen, sehr schön ausgebildeten, rechtwinkligen Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind; sie enthalten kein Krystallwasser. Alkohol löst sie sehr wenig, Aether gar nicht. Mit Silberlösung giebt sie sofort einen Niederschlag von metallischem Silber, Eisenchlorid erzeugt dieselbe intensive indigblaue Färbung, wie mit Amidopyromekonsäure. Beim Erhitzen sublimirt sie nur zum Theil unverändert, viel Kohle bleibt zurück.

In ihrem chemischen Verhalten gleicht sie durchaus der Oxypyromekazonsäure, aus welcher sie entstanden ist. Sie besitzt entschieden saure Eigenschaften, ihre wässrige Lösung röthet Lackmus, sie löst sich leicht in Alkalien und zersetzt kohlensaures Kali unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Ihre Salze werden aber noch viel leichter durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, als die der Oxyverbindung, wobei ganz dieselben blauen und violetten Körper entstehen. Chlorbarium und Ammoniak geben noch bei grosser Verdünnung einen kornblumenblauen Niederschlag; langsamer bläuen sich auch die mit Chlorcalcium und anderen Metallsalzen und Ammoniak erzeugten Fällungen. In alkoholischer Lösung scheidet sie, mit der geringsten Menge Natron versetzt, blaue Flocken aus, die sich in Wasser unter Entfärbung lösen.

Die Pyromekazonsäure löst sich leicht auch in Säuren, und bildet damit gut krystallisirende Verbindungen.

Salzsäure-Pyromekazonsäure,
$C_5H_4NO_2.OH + HCl + H_2O$,

krystallisirt aus heisser Salzsäure in kleinen farblosen Nadeln, welche durch Wasser sofort unter Abscheidung der schwer löslichen Azonsäure zerlegt werden. Ein Theil der letzteren bleibt jedoch in der salzsauren Flüssigkeit gelöst.

Die Krystalle wurden über Schwefelsäure und Aetzkalk bis zum constanten Gewicht getrocknet und analysirt:

0,454 Grm. gaben 0,357 Grm. AgCl = 19,45 % Cl (ber. 19,56 %).

Auch in diesem Verhalten gegen Salzsäure gleicht die Pyromekazonsäure vollkommen der Oxyverbindung, während die isomere Amidopyromekonsäure sich von beiden wesentlich unterscheidet. Die Amidopyromekonsäure bildet durchaus nicht die blauen Metallfällungen (nur mit Eisenchlorid die blaue Färbung), und ihr salzsaures Salz lässt sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren.

Noch einen schön krystallisirenden Körper habe ich aus der rohen Nitroso-Dipyromekonsäure gewonnen, aber bis jetzt nur in sehr geringer Menge. Lässt man dieselbe einige Monate in verschlossenen Gefässen stehen und verarbeitet sie dann mittelst schwefliger Säure auf die Oxypyromekazonsäure, so gewinnt man dieselbe ebenso, wie aus der frisch dargestellten Substanz, aber statt der sonst zurückbleibenden Nitroverbindung behält man im Rückstand einen Körper, der aus heissem Wasser unzersetzt in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, und sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht reinigen lässt. Er besitzt saure Eigenschaften und ist vielleicht mit der Oxypyromekazonsäure isomer. Einmal habe ich ihn in etwas grösserer Menge aus dem Natronsalz der letzteren erhalten, konnte aber diese freiwillig erfolgte Umsetzung nicht zum zweiten Male hervorrufen.

Zwei Analysen ergaben 42,09 und 41,90 % C, 4,06 und 4,0 % H (ber. für $C_5H_5NO_4$: C = 41,96 % und H = 3,50 %). Zu einer Bestimmung des Stickstoffs fehlte es an Material.

Was die zuletzt beschriebenen stickstoffhaltigen Derivate der Pyromekonsäure sind, ist im Augenblick nicht zu entscheiden. Die als Nitroso-Dipyromekonsäure bezeichnete gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_7$ scheint wirklich Nitrosopyromekonsäure $C_5 \overset{H_2}{\underset{NO}{}} O_2 . OH$ und das Nitrosylradical zu enthalten, da sie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pyromekonsäure entsteht, und leicht weiter in die gut charakterisirte Nitropyromekonsäure übergeht. Bei der Reduction der Nitrosoverbindung werden zunächst zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, dann wird ein Atom Sauerstoff abgegeben. Nimmt man an, dass die zwei Atome Wasserstoff sich mit dem Stickstoff verbinden, so dass vielleicht eine Oxyamidopyromekonsäure $C_5 \overset{H_2}{\underset{N\left\{\begin{smallmatrix}OH\\H\end{smallmatrix}\right\}}{}} O_2 . OH$ gebildet wird, so würde diese jedenfalls bei der weiteren Reduction Amidopyromekonsäure liefern; die resultirende Verbindung ist mit derselben aber nur isomer. Eben so wenig ist die Annahme zulässig, dass Nitrosyl beim Eintritt der beiden Wasserstoffatome unverändert bleibt, und eine Nitroso-Hydropyromekonsäure $C_5 \overset{H_4}{\underset{NO}{}} O_2 . OH$ entsteht, denn aus dieser würde bei der Reduction eine Amido-Hydropyromekonsäure $C_5 \overset{H_4}{\underset{NH_2}{}} O_2 . OH$ hervorgehen, was nicht der Fall ist. Möglicher Weise gehören diese Körper zu der Klasse der Azoverbindungen, in welchem Falle die Formeln zu verdoppeln sein würden.

Durch diese Arbeit sind Beziehungen zwischen der Pyromekonsäure und anderen bekannten Verbindungen noch nicht aufgefunden, aber über ihren chemischen Charakter ist Einiges ermittelt worden, was vielleicht nicht ganz ohne Interesse sein dürfte. Es scheint in der That, dass die Pyromekonsäure und ihre Derivate sich in ihren Eigen-

schaften den aromatischen Verbindungen anschliessen, obgleich sie weniger als sechs Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten. Alle Substanzen, welche ich bis jetzt aus der Pyromekonsäure gewonnen habe, besitzen eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit, und, was besonders wichtig ist, die Pyromekonsäure lässt sich durch directe Einwirkung von Salpetersäure ziemlich glatt in eine Nitroverbindung überführen. So weit unsere Erfahrungen reichen, gestatten vorzüglich die aromatischen Körper leicht den directen Austausch von Wasserstoff gegen das Radical der Salpetersäure; Nitroverbindungen der Fettreihe entstehen fast nur auf Umwegen, in den wenigen Fällen, wo eine directe Nitrirung gelingt, ist dieselbe mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft und giebt nur höchst geringe Ausbeute.[1]) Die Pyromekonsäure, welche ziemlich leicht nitrirt werden kann, deren Nitroverbindung aber nur wenig beständig ist, nimmt in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure eine mittlere Stellung zwischen den fetten und den aromatischen Substanzen ein.

Vielleicht lassen sich aus der Amidopyromekonsäure oder den anderen stickstoffhaltigen Körpern auch Diazoverbindungen gewinnen.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Pyromekonsäure ist ferner ihre Neigung, Doppelverbindungen zu bilden. Es existiren nicht nur saure (Doppel-)Salze, sondern auch Additionsprodukte mit Säuren, namentlich die eigenthümliche Nitrosodoppelverbindung und deren Reductionsprodukt. Der Grund dieser Erscheinung ist noch zu ermitteln, jedenfalls wird aber deshalb das Molekül der Pyromekonsäure nicht zu verdoppeln sein. Mit der Verstärkung der sauren Eigenschaften nimmt die Neigung, Doppelverbindungen zu bilden, ab, die Nitropyromekonsäure scheint nur neutrale Salze, und mit Pyromekonsäure keine oder nur eine sehr lockere Verbindung zu bilden.

---

[1]) Vergl. V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. **171**, 1, und **161**, 208; **193**, 366. — Eine Ausnahme ist vielleicht nur die Nitrobarbitursäure, Ann. Chem. Pharm. **127**, 1, 199; **130**, 129.

Ueber die chemische Constitution der Pyromekonsäure ist nur so viel ermittelt, dass sie ein durch Metalle, und ein durch negative Atome oder Atomcomplexe substituirbares Wasserstoffatom enthält. Dass die Haloide und Nitryl nur ein Wasserstoffatom zu ersetzen im Stande seien, lässt sich aus dem negativen Resultat der angestellten Versuche nicht mit Bestimmtheit folgern, ist aber wahrscheinlich. Ebenso kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Pyromekonsäure nur ein Hydroxyl enthält, da ich nur ein Atom Metall und namentlich nur ein Acetylradical in die Verbindung habe einführen können. Wären drei Sauerstoffatome darin mit Wasserstoff zu Hydroxyl verbunden, so würde die Pyromekonsäure der Pyrogallussäure an die Seite zu setzen sein, von welcher sie sich durch den Mindergehalt von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet. Sie besitzt in der That mit dieser einige Aehnlichkeit, namentlich in Bezug auf leichte Oxydirbarkeit durch Alkalien; doch sind im Uebrigen die Unterschiede zu gross, als dass an eine ähnliche Constitution beider Verbindungen gedacht werden könnte.

Auch die mit der Pyromekonsäure isomere Brenzschleimsäure ist ein Körper von ganz anderem Charakter; sie ist gegen Alkalien beständig, giebt auf gewöhnliche Weise leicht einen Aether und verhält sich auch sonst ganz wie andere organische Säuren, in denen das Carboxyl den sauren Charakter bedingt. Die Pyromekonsäure, welche nach den sonst nie versagenden Methoden nicht hat ätherificirt werden können, wird vielleicht Carboxyl nicht enthalten. Weitere Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, werden hoffentlich über die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung bald Aufschluss geben.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1879.

Ueber das α-Diamidoanthrachinon;

von

Dr. Hugo von Perger.

Durch Einwirkung eines Gemenges von starker Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf reines Anthrachinon lässt sich bekanntlich leicht das von Fritzsche[1]) unter dem Namen „Oxybinitrophoten" oder „Reactiv" beschriebene Binitroanthrachinon, mit theoretischer Ausbeute, erzeugen. R. Böttger gewann aus demselben durch Behandlung mit Reductionsmitteln das α-Diamidoanthrachinon, welches, gelegentlich der interessanten Untersuchungen über die Stickstoffabkömmlinge des Anthrachinons von R. Böttger und Th. Petersen, eingehend studirt worden ist.[2])

Für die Constitution dieses bis vor Kurzem allein gekannten Diamidoderivates sind zwei Reactionen charakteristisch; erstens das Verhalten der alkoholischen Lösung gegen Salpetrigsäureanhydrid, wodurch Anthrachinon rückgebildet werden kann, und zweitens das Verhalten beim Schmelzen mit Alkalien, durch welchen Process Alizarin entsteht.

Die letztgenannte von R. Böttger und Th. Petersen durch Analysen festgestellte Reaction liess die Ansicht zu, dass die im α-Diamid enthaltenen Amidoradicale in der alkalischen Schmelze direct durch Hydroxyl ersetzt werden, demnach dieses Diamid das dem Alizarin correspondirende sei:

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \frac{H_2O}{H_2O} = C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \frac{NH_3}{NH_3}.$$

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf chemisch reines Alizarin[3]) führten durch Auffindung des

---

[1]) Dies. Journ. **56**, 287.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 148.

[3]) Dies. Journ. [2] **15**, 224 und **18**, 126.

in Alkohol mit blauer Farbe löslichen „Orthodiamidoanthrachinons“ (Alizarindiamid) zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf α-Diamidoanthrachinon eine Umlagerung stattfinde, und die Hydroxyle nicht an Stelle beider Amidradicale treten, mithin das α-Diamid einer anderen Reihe von Disubstitutionsprodukten des Anthrachinons angehöre, als das Alizarin. Für diese Ansicht sprechen noch andere Momente, welche ich mir schon früher[1]) anzudeuten erlaubt habe.

Das vielseitige Studium der Darstellung der Hydroxylderivate des Anthrachinons hat gelehrt, dass Alizarin stets aus Monosubstitutionsprodukten bei dem Schmelzprocesse sich bilde, indem ein OH an Stelle des substituirenden Radicales, das andere für Wasserstoff durch „directen Austausch“ eintritt.[1])

Das Verhalten des α-Diamidoanthrachinons gegen schmelzende Alkalien entspricht dieser Thatsache, sobald die Alizarinbildung die Folge einer Umlagerung ist, sobald ein Amidradical durch Wasserstoff, das andere durch Hydroxyl ersetzt wird und das zweite eintretende Hydroxylradical einen neuen Wasserstoff im Anthrachinonmolekül substituirt.

Für dieses angedeutete Verhalten eine Stütze zu finden, welche zugleich auch einen Einblick in die Constitution des α-Diamidoanthrachinons gewähren konnte, unternahm ich die nachstehenden Versuche, welche, so einfach sie auch sind, bei ihrer Durchführung mannigfache Schwierigkeiten boten, da bei den eingeleiteten Processen stets schwer zu entfernende Nebenprodukte auftraten. Der Erfolg der Arbeit steht in keinem Vergleich zu der Zeit, welche sie beansprucht hat. Die Darstellung einer α-Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure sollte die Möglichkeit bieten, zu einer Anthrachinonmonosulfonsäure gelangen zu können, welche, mit der bekannten isomer oder identisch, die Gewinnung von Hydroxylderivaten erhoffen liess, aus deren Natur ein Schluss auf die Constitution des α-Diamidoanthrachinons gezogen werden konnte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 150.

Die Darstellung des α-Diamidoanthrachinons ist von R. Böttger und Th. Petersen genau angegeben worden[1]: Das reine Dinitroanthrachinon wird entweder mit Ammonium- oder Natriumsulfhydrat, oder mit einer Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge reducirt, und das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt.

Ausser nach diesen beiden Methoden gelingt die Erzeugung noch auf eine andere sehr einfache Art, welche von Herrn Joseph Fischer (Chemiker der österr. Alizarinfabrik G. Przibram) aufgefunden, von ihm mir mitgetheilt worden ist. Wird reines Binitroanthrachinon mit überschüssigem Ammoniak in geschlossenen Röhren mehrere Stunden zwischen 190—200° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen des Rohres bedeutender Druck, in der Röhre findet sich eine braunrothe Lösung, welche beim Verdunsten braune, grünen Oberflächenreflex zeigende Kryställchen ausscheidet; an den Wänden des Rohres sitzen reichliche Mengen ähnlich aussehender Krystalle. Das oben genannte Etablissement stellte mir freundlichst eine Partie des derart erzeugten Produktes zur Disposition, welches durch Erhitzen von 50 Grm. reinen Dinitroanthrachinon mit 500 Cc. Aetzammoniak (25 %) durch 5 Stunden bei 195° erhalten worden war. Das durch Eindampfen getrocknete Rohprodukt löste sich theilweise mit braunrother Farbe in kochender Alkalilauge, Salzsäure schied aus der Lösung braunrothe Flocken, welche in kalter Natronlauge und in Barytwasser in geringer Menge löslich sind. Wird das trockne Rohprodukt der Sublimation unterworfen, so sublimiren beiläufig 66 pCt. desselben, und zeigt das gewonnene α-Diamidoanthrachinon einen Schmelzpunkt von 227—228° (das reine α-Diamid schmilzt bei 236°). Eine Partie des Rohstoffes wurde im Apparate von Drechsel mit Essigäther erschöpft; 69—70 pCt. der angewendeten Masse lösten sich mit schön rother Farbe auf; nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein rothbrauner Körper zurück, aus welchem durch Sublimation (Ausbeute 80 pCt.) α-Diamidoanthrachinon vom Schmelzpunkte 234° gewonnen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 148.

wird. Der in Essigäther unlösliche Rückstand stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich nur in concentrirter Schwefelsäure (mit gleicher Farbe) aufzulösen vermag, und seinem ganzen Verhalten nach grosse Aehnlichkeit mit dem Körper zeigt, welcher bei langwährender Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin sich bildet, demnach auch ein Condensationsprodukt wie der genannte Körper sein dürfte. Diesem soeben skizzirten Verhalten nach entstehen bei der Reaction des Ammoniaks auf Dinitroanthrachinon hauptsächlich drei verschiedene Substanzen: 1) Eine in kaltem Barytwasser mit brauner Farbe lösliche (3—4 pCt.), welche mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung behandelt, eine gelbe Lösung, unter Abscheidung eines harzartigen Körpers, bildet; wird diese Lösung gekocht, so entwickelt sich Stickstoff, durch Wasser werden gelbe Flocken eines stickstoffhaltigen in Alkalien braun löslichen Körpers gefällt. 2) Ein in Essigäther ebenfalls löslicher Körper (64—65 pCt.), welcher bei Sublimation α-Diamidoanthrachinon liefert, das durch mehrmaliges Krystallisiren rein erhalten werden kann. Schmelzpunkt 236°.

0,213 Grm. Substanz gaben 0,5495 Grm CO_2 und 0,0847 Grm. Wasser. 0,253 Grm. des Körpers auf Stickstoff geprüft lieferten 0,4623 Grm. Platinsalmiak; daraus:

Gefunden.		für $C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$	berechnet.
70,35	—	C	70,588
4,41	—	H	4,202
—	11,46	N	11,764
		O	13,445
			99,999

3) Entsteht, wie schon erwähnt, der nur in Schwefelsäure lösliche Stoff (20—25 pCt.), der um so mehr beträgt, je länger das Erhitzen währt.

Das Hauptprodukt ist unter angedeuteten Verhältnissen jedenfalls α-Diamid, dessen Ausbeute sich durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur etc. gewiss noch steigern lassen dürfte. Der sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf Di-

nitroanthrachinon abspielende Hauptprocess lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases} + \begin{matrix}NH_3, NH_3\\NH_3, NH_3\end{matrix} = C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + (H_2O)_4 + N_4.$$

Wird Dinitroanthrachinon mit Zinkstaub gemengt und dann mit Ammoniaklösung übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine stürmische Reaction ein. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser oder Anwendung verdünnten Ammoniaks lässt sich die Reaction mildern. Bei einem derartigen Vorgange entsteht erst α-Diamidoanthrachinon und später α-Diamidohydroanthrachinon, das in Wasser mit brauner Farbe löslich ist.

Die resultirende Flüssigkeit wird abfiltrirt, und aus dem braunen Filtrate scheiden sich dann beim Schütteln mit Luft braunrothe Flocken aus, welche, sublimirt oder mit Essigäther gereinigt, den Schmelzpunkt des reinen α-Diamids (236°) besitzen.

Diese mir von J. Fischer mitgetheilten Methoden, sowie die von R. Böttger und Th. Petersen angegebenen, habe ich zur Erzeugung reinen α-Diamids in Anwendung gebracht und vor derselben auf die Reinheit elementar-analytisch untersucht.[1])

α-Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Reines α-Diamidoanthrachinon löst sich in concentrirter englischer Schwefelsäure leicht mit gelbrother Farbe auf;

---

[1]) Hier erwähne ich die zahlreichen Versuche, welche ich unternahm, um ein Acetylderivat des α-Diamidoanthrachinons zu gewinnen. α-Diamidoanthrachinon acetylirt sich sehr leicht, ein kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid genügt schon, um eine gelbbraune Masse zu erhalten, welche sich in Aether mit rein gelber Farbe auflöst und aus demselben in hochgelben Krystallen erhalten werden kann. Ob kürzere oder längere Zeit erhitzt wird, stets bildet sich neben dem Acetylderivat Anthrachinon, das vollständig von der Acetylverbindung zu trennen mir nicht gelang. Je nach der Dauer der Einwirkung des Anhydrids ist der Schmelzpunkt des Rohproduktes 210°, 200°, 180°. Durch andauerndes Krystallisiren aus Aether gelingt es, ein Produkt zu gewinnen, dessen Schmelzpunkt bei 154° liegt, aber noch immer keine Garantie voller Reinheit bietet.

wendet man eine reine Schwefelsäure an, welche 2—3% wasserfreie Säure enthält, und erhitzt kurze Zeit bis 180°, so färbt sich die Lösung grünbraun, und beim Eingiessen in Wasser entsteht eine braune Fällung, die nicht mehr unverändertes α-Diamid ist, sondern neben diesem Körper eine in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem Wasser mit blutrother Farbe lösliche α-Diamidosulfonsäure enthält. Um die Bildung dieser letzteren, überhaupt den ganzen Process näher kennen zu lernen, wurde eine gewogene Menge des α-Diamids mit einer Schwefelsäure von obiger Zusammensetzung (10fache Menge) im Oelbade bis 160° erhitzt, die entstandene Lösung in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Flocken auf einem Filter gesammelt und gewaschen. Die vom Filter genommene rothe Masse wurde dann mit Wasser so lange ausgekocht, bis sie statt der ursprünglich schön rothen Lösung nunmehr eine schwach roth gefärbte abgab. Die erhaltenen Lösungen wurden eingeengt und erkalten lassen, wodurch sich fast vollständig die gelöste α-Diamidosulfonsäure in rothbraunen, grünen Reflex zeigenden Flocken abscheiden liess. Die Ausbeute betrug 27—30 pCt. des angewendeten α-Diamids.

Das derart gewonnene Sulfonsäurederivat ist nicht rein; es enthält kleine Mengen von α-Diamid, welche beim Eindampfen und Kochen der Lösung wieder rückgebildet werden (6 pCt.), und Spuren eines in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Körpers. Der nach voller Erschöpfung mit kochendem Wasser bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wodurch ein Theil desselben (9 pCt. vom angewandten α-Diamid) mit violetter bis blauer Farbe gelöst wurde. Der abermals bleibende Rückstand gab an Alkohol unverändertes α-Diamid ab (25 pCt.), und schliesslich blieb als Hauptmasse der Reaction ein schwarzer, nur in concentrirter Schwefelsäure löslicher Körper zurück.

Diese flüchtige Untersuchung erwies, dass zwar die gewünschte Diamidosulfonsäure sich gebildet hatte, dass aber, trotz kurzer Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure, bei 160° hauptsächlich wieder Condensationsprodukte entstehen, wie sie auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bi-

nitroanthrachinon, des Ammoniaks auf Binitroanthrachinon, auf Alizarin und, wie E. Dittrich und ich neuerdings gefunden haben, bei Einwirkung des Ammoniaks auf Anthraflavinsäure[1]) sich bilden. Um die Ausbeute an Diamidomonosulfonsäure zu bessern, wurden nun eine Reihe von Versuchen durchgeführt, welche ergaben, dass bei Anwendung einer an wasserfreier Schwefelsäure reichen Schwefelsäure die Reaction im gewünschten Sinne erfolgt. Lässt man auf ein Theil α-Diamid zwei Theile rauchender Schwefelsäure einwirken, die 27—30 pCt. SO_3 gelöst enthält, so tritt schon bei Zimmertemperatur heftige Reaction ein; das Thermometer steigt bis 120°. Giesst man nach wenigen Minuten die Masse in kaltes Wasser, so scheiden sich die entstandenen Produkte bis auf eine geringe Quantität von α-Diamidoanthrachinonsulfonsäure, welche die Lösung roth färbt, nach dem Erkalten aus. Die Fällung, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgekocht, giebt 70 pCt. (auf angewendetes α-Diamid berechnet) in Lösung; der Rückstand (30 pCt.) besteht aus unverändertem Diamid und Spuren von Condensationsprodukten.

Die Lösung der gewonnenen Sulfonsäure ist prächtig roth, sie wurde mit Bleicarbonat versetzt, gekocht und filtrirt; die kirschrothe Lösung enthält das Bleisalz der neuen Säuren, das, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Darstellung der Säuren auf einfachem Wege ermöglicht. Die Säure wurde aus Alkohol krystallisirt.

Die mit der gewonnenen Sulfonsäure durchgeführten Analysen, als auch die Aequivalentbestimmung mit dem Barytsalze ergaben, dass nicht blos α-Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure, sondern auch grössere Mengen von Diamidodisulfonsäure gebildet worden waren (83 pCt. Mono- und 17 pCt. Disulfonsäure bei einem Versuche). Wendet man auf einen Theil reinen Diamidoanthrachinons nur 0,8 bis 1 Theil der starken Schwefelsäure an, so gelingt es, wenn die Reaction so rasch als möglich unterbrochen wird,

---

[1]) Mit Darstellung dieser Derivate sind wir gegenwärtig beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

30—40 pCt. des angewendeten Diamids in nahezu reine Diamidoanthrachinonsulfonsäure zu verwandeln. Ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser gestattet sowohl die Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure, als auch von den kleinen Mengen gebildeter Disulfonsäure, welche in Wasser leichter löslich ist. Ganz auf die gleiche Art, wie im früheren Falle, wurde das Bleisalz erzeugt, zersetzt und die Säure aus Alkohol krystallisirt. Derart gewann ich ein Produkt, das bei der Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0,249 Grm. Substanz gaben bei 110° getrocknet 0,478 Grm. CO_2 und 0,0762 Grm. H_2O.

II. 0,2525 Grm. Substanz gaben bei 110° getrocknet 0,4862 Grm. CO_2 und 0,0805 Grm. H_2O.

III. 0,1614 Grm. Substanz gaben bei 110° getrocknet 0,3108 Grm. CO_2 und 0,0513 Grm. H_2O.

(Die Proben entstammten zwei verschiedenen Versuchen.)

IV. 0,1221 Grm., mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,1666 Grm. Platinsalmiak.

V. 0,2015 Grm., auf Schwefel untersucht, gaben 0,1524 Grm. Bariumsulfat.

Daraus:

Gefunden.						für $C_{14}H_5O_2\begin{cases}NH_2\\SO_3OH\\NH_2\end{cases}$ berechn.
52,35	52,51	52,52	—	—	C	52,830
3,40	3,54	3,53	—	—	H	3,145
—	—	—	—	—	O	25,157
—	—	—	8,53	—	N	8,805
—	—	—	—	10,385	S	10,063
						100,000

Die reine Säure stellt eine rothbraune krystallinische Masse dar, welche sich in Wasser mit einer Farbe auflöst, welche der alkalischen Lösung des rohen Corallin ähnlich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst die Sulfonsäure gelbbraun, dieselbe ist in kaltem Alkohol schwerer als in heissem löslich.

Essigäther und Eisessig, letzterer schwieriger, lösen gleichfalls den Körper, der in Aether, Petroleumäther, Benzol und Nitrobenzol unlöslich ist. Essigsäure-Anhydrid wirkt auf denselben beim Erwärmen ein, und es entsteht ein

Acetylderivat, welches in Wasser mit brauner Farbe löslich ist. Die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung der α-Diamidomonosulfonsäure giebt folgende Reactionen:

Aetznatron- und Aetzkalilösungen erzeugen kirschrothe Farbe, aus der Lösung scheidet sich bei grösserer Alkalicität das entsprechende Salz in braunen Flocken oder Kryställchen aus.

Durch Barytwasser entsteht ein in überschüssigen Fällungsmitteln nicht ganz unlöslicher Niederschlag von braunrother Farbe. Durch Kalkwasser, so wie durch Ammoniak tritt geringe Farbenveränderung ein. Bariumchlorid erzeugt eine braune, in der Kälte fast unlösliche Fällung, welche sich aus heissem Wasser in kleinen Krystallen ausscheidet. Das Bleisalz der Säure ist weitaus leichter löslich, als die Bariumverbindung. Bariumacetat erzeugt einen braunen Niederschlag, ebenso Eisenacetat und Ferrichlorid. Durch salpetersaures Silber entsteht eine braune Fällung, die in heissem Wasser roth löslich ist.

Das durch Fällen mit Bariumchlorid erzeugte, mehrmals krystallisirte Barytsalz ergab bei der Analyse folgendes Resultat: aus 0,1674 Grm. Substanz erhalten 0,2648 Grm. CO_2, 0,0399 Grm. H_2O und 0,0515 Grm. SO_4Ba.

Gefunden.	Berechnet für $\left(C_{14}H_5O_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\\NH_2\end{matrix}\right.\right)_2$ Ba.	
43,14	C	43,58
2,648	H	2,335
—	N	7,263
—	S	8,300
—	O	20,752
18,08	Ba	17,770
		100,000

Wird die Diamidomonosulfonsäure mit Aetzkali geschmolzen, so färbt sich die Schmelze bei 150—160° prächtig blau, auf Zusatz von Wasser wird die Farbe violett und scheiden sich dunkle Flocken aus, die mit Salzsäure rothbraun werden nnd in Aether mit brauner Farbe sich lösen. Dieses intermediäre Produkt dürfte seinem Verhalten nach α-Diamidohydroxyanthrachinon sein; bei weiterem Schmelzen

tritt Zersetzung ein und entstehen neben Alizarin kleine Mengen von Isopurpurin. Die α-Diamidosulfonsäure färbt Schafwolle rothbraun, aber ganz unecht.

Anthrachinonmonosulfonsäure aus α-Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

Die oben beschriebene reine Amidosäure wurde in Alkohol gelöst und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet; aus der dunkel werdenden Flüssigkeit scheidet sich eine schmutzig violette Fällung aus, die durch Filtriren von der Lösung getrennt und in Alkohol aufgenommen wurde.

Beim Kochen dieser Flüssigkeit entwickelt sich reichlich Stickstoff, auf Zusatz von Wasser entsteht eine Fällung von unreinem Anthrachinon, das durch die Reaction sich rückgebildet hatte. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte die von der violetten Fällung getrennte Lösung. Der Process bei Einwirkung der salpetrigen Säure verläuft nicht glatt; ausser Anthrachinon, kleinen Mengen von Schwefelsäure bilden sich noch Spuren anderer Substanzen, welche das Hauptprodukt der Reaction (Anthrachinonmonosulfonsäure) gelbbraun färben und die Reindarstellung desselben erschweren.

Die wässrige Lösung der gewonnenen Sulfonsäure wurde nach Trennung vom Anthrachinon mit Bleizucker versetzt und heiss filtrirt; das Filtrat scheidet nach längerem Stehen das unreine Bleisalz der Säure aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann dasselbe gereinigt werden; um es aber vollkommen rein zu erhalten, wurde es mit Sodalösung umsetzt, vom fallenden Bleicarbonate die Lösung des Natronsalzes getrennt und die letztere mit überschüssigem Aetznatron versetzt; es scheiden sich die prächtigen silberglänzenden Kryställchen des anthrachinonmonosulfonsauren Natrons als dichte Fällung aus. Durch Filtriren werden diese von der Lauge getrennt, in Wasser gelöst und mit Bleizucker wieder in das Bleisalz umgesetzt, das nunmehr krystallisirt, gelblich weisse Farbe besitzt und chemisch rein ist.

0,1973 Grm., bei 140° getrocknet, gaben 0,3094 Grm. CO_2 und 0,0412 Grm. H_2O, an Bleisulfat 0,0768 Grm. (38,925 pCt. SO_4Pb); aus 0,2015 Grm. Substanz erhalten 0,0788 Grm. SO_4Pb.

Gefunden.		Berechnet für $(C_{14}H_7O_2SO_3)_2Pb$.	
42,76		C	43,021
2,32[1])		H	1,793
—		S	8,194
—		O	20,488
26,57	26,71	Pb	26,504

Die reine Anthrachinonmonosulfonsäure kann auf bekannte Art aus dem Bleisalz erhalten werden. Ihre wässrige Lösung giebt mit Barytsalzen weisse Fällungen des schwer löslichen monosulfonsauren Baryts. Das Natronsalz dieser Säure ist im überschüssigen Natronhydrat fast ganz unlöslich. Gerade dieses Verhalten spricht dafür, dass die Säure identisch mit der Anthrachinonmonosulfonsäure ist, welche sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon bildet; ich war nicht im Stande, die beiden Sulfonsäuren zu unterscheiden. Das Verhalten gegen schmelzende Alkalien beweist überdies die Identität vollständig. Das reine Natronsalz der dargestellten Anthrachinonmonosulfonsäure, mit Alkali geschmolzen, färbt sich rasch rothbraun, bei 150°—160° geht die Umsetzung in einen dem Alizarin gleichenden Körper glatt vor sich. Wird die Schmelze nach kurzer Zeit unterbrochen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, so scheiden sich gelbe Flocken ab, welche in Aether mit gelber Farbe sich lösen. Die ätherische Lösung wurde mit Barytwasser ausgeschüttelt, und aus diesem auf bekannte Art α-Oxyanthrachinon dargestellt, dessen Gewinnung durch die Analyse bestätigt wurde.

0,134 Grm. des aus Aether ausgeschiedenen Köpers gaben bei der Verbrennung 0,0458 Grm. Wasser und 0,3668 Grm. CO_2.

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_7O_2 . OH$.	
74,62	C	75,00
3,80	H	3,57
—	O	21,43
		100,00

[1]) Das etwas zu hohe Wasserstoff-Resultat erklärt sich durch die geringen Mengen, welche von diesem Element in der Verbindung enthalten sind.

Ganz auf gleiche Weise wurde aus der länger erhitzten Schmelze nach Zersetzung mit Salzsäure, Extraction mit Aether, Darstellung des Barytlackes und Zersetzen desselben mit Salzsäure, ein aus Aether und Alkohol krystallisirender Farbstoff erhalten, der nicht nur gleiche Zusammensetzung, auch ganz gleiche Eigenschaften mit chemisch reinem Alizarin zeigt, also mit demselben identisch ist.

0,1277 Grm. der orangen Kryställchen wurden zu 0,327 Grm. CO_2 und 0,043 Grm. Wasser verbrannt.

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_6O_2(OH)_2$.	
69,83	C	70,00
3,74	H	3,33
—	O	26,67
		100,00

Das Färbevermögen dieses Alizarins ist, wie ein Vergleich lehrte, genau dasselbe, wie das des auf gewöhnliche Weise erzeugten Farbstoffes.

Früher wurde erwähnt, dass bei Anwendung von zwei Theilen rauchender Schwefelsäure auf einen Theil reines α-Diamidoanthrachinon sich ein Produkt bildet, welches neben der Monosulfonsäure des α-Diamides auch Disulfonsäure enthält. Zu dieser Annahme berechtigten die zahlreich durchgeführten Analysen, von welchen ich nur eine beispielsweise hier anführen will.

0,249 Grm. Substanz gaben 0,451 Grm. CO_2 und 0,075 Grm. H_2O.

		Berechnet für	
Gefunden.		$C_{14}H_4O_2(NH_2)_2(SO_3H)_2$ u.	$C_{14}H_5O_2(NH_2)_2SO_3H$
49,397	C	42,211	52,830
3,34	H	2,512	3,145
—	N	7,035	8,805
—	S	16,080	10,063
—	O	32,161	25,157
		99,999	100,000

Diese Analyse weist auf einen Gehalt von etwa 33 pCt. an Bisulfonsäure hin. Die Darstellung der Anthrachinonsnlfonsäure mit salpetriger Säure und das Schmelzen der

gewonnenen stickstofffreien Verbindungen mit Aetzkali hat diese Annahme auch vollkommen bestätigt; es wurde neben Alizarin ein Isopurpurin erhalten, welches von ersterem getrennt, die Eigenschaften des Flavopurpurins zeigte.

Aus den vorstehenden Untersuchungen folgt, dass das α-Diamidoanthrachinon sich gegen rauchende Schwefelsäure, bezüglich des Eintrittes eines Sulfonradicales genau so wie Anthrachinon verhält, demnach wenigstens ein Amidradical im α-Diamidoanthrachinon eine andere Stellung haben muss, als ein Hydroxyl im Alizarin. Wenn also aus α-Diamidoanthrachinon durch Einwirkung schmelzender Alkalien sich Alizarin bildet, was durch die Versuche von R. Böttger und Th. Petersen erwiesen ist, und was ich bestätigen kann, so muss diese Reaction mit einer Umlagerung verknüpft sein; darin liegt ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, dass aus den bei Schmelzprocessen mit Alkalien sich bildenden Produkten absolut nicht unter allen Verhältnissen ein Schluss auf die Stellung der Radicale im ursprünglichen Körper gezogen werden darf.

Aus dem α-Diamidoanthrachinon lässt sich auf zweifache Weise Alizarin erzeugen: 1) durch directes Schmelzen desselben mit Alkalien, 2) aus der α-Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure. Die aus der letzteren gewinnbare Anthrachinonmonosulfonsäure ist mit der bisher aus Anthrachinon direct erzeugten identisch und giebt, wie diese, beim Schmelzen Monoxyanthrachinon. Aus diesen Reactionen kann gefolgert werden, dass keines der im α-Diamidoanthrachinon enthaltenen Amidradicale dem Hydroxyl des Oxyanthrachinons entspricht. Aus dem α-Diamid entsteht aber durch Oxydation in alkalischer Schmelze Alizarin, und wenn bei diesem Vorgange auch eine Umlagerung stattfindet, so kann sich dieselbe, in Folge der bisher bekannt gewordenen Thatsache, dass in der Schmelze stets nur ein Wasserstoff direct durch Hydroxyl ersetzt wird, nur auf ein Amidradical, nicht auf beide beziehen; daraus folgt aber, dass das eine Amid einem Hydroxyl des Alizarins entsprechend sein müsse.

R. Böttger und Th. Petersen haben aus Mononitro-

anthrachinon durch Schmelzen Alizarin erzeugt[1]), es gelang ihnen, aus dem Monamidoanthrachinon, welches durch Reduction der erstgenannten Verbindung erhalten worden ist, eine Diazoverbindung darzustellen, die mit Wasser Monoxyanthrachinon lieferte.[2]) Aus Mononitroanthrachinon entsteht leicht α-Dinitroanthrachinon, aus diesem α-Diamidoanthrachinon[3]). Diese Reactionen führen zu dem Schluss, dass das Nitroylradical des Mononitrosubstitutionsproduktes dem Hydroxyl des Monoxyanthrachinons, folglich auch ein Amidradical im α-Diamid demselben Hydroxyl entspricht.

Der Widerspruch in beiden Schlüssen ist nur scheinbar, beide Reactionen sind erklärlich, und sowohl das SO_3H der α-Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure, als das eine Amid des α-Diamidoanthrachinons entsprechen dem Hydroxyl des Monoxyanthrachinons, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)H$[4]), Monoxyanthrachinon.

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2)H$, Mononitroanthrachinon.

$NO_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NO_2)H$, α-Dinitroanthrachinon.

$NH_2.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3(NH_2)H$, α-Diamidoanthrachinon.

$$\left.\begin{matrix} NH_2 \\ H(SO_3H) \end{matrix}\right\} C_6H_2(CO)_2C_6H_3(NH_2)H,$$
α-Diamidoanthrachinonmonosulfonsäure.

$H(SO_3H).C_6H_3(CO)_2C_6H_4$, Anthrachinonmonosulfonsäure.

$H(OH).C_6H_3.(CO)_2C_6H_4$, Monoxyanthrachinon.

Brünn, Laboratorium der k. k. höheren Staatsgewerbeschule, im Februar 1879.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 147.

2) Daselbst.

3) Daselbst.

4) Die Bezeichnung ist wie früher, dies. Journ. [2] **18**, 189, gewählt.

Untersuchung des Wassers der Mineralquelle zu Rosheim im Elsass;

von

Frederick B. Power.

In nächster Nähe der ehemaligen freien Reichsstadt Rosheim, welche in einem Thale am Fusse der Vogesen liegt, und 24 Kilometer von Strassburg entfernt ist, befindet sich eine Mineralquelle, deren Wasser im Jahre 1836 von den Herren Coze, damals Decan und Professor in der medicinischen Facultät, im Verein mit Persoz und Jargeaud, Professoren in der naturwissenschaftlichen Facultät zu Strassburg, untersucht wurde. Diese haben ihre Analyse in demselben Jahre in den „Archives médicales de Strasbourg“ veröffentlicht, und bald nachher ist von Blum, Doctor der Medicin, ein Auszug davon als Broschüre in französischer Sprache herausgegeben worden, die den Titel „Notice sur les eaux minérales de Rosheim“ Strasbourg 1836 führt. Diese Analyse soll die erste und einzige sein, welche von diesem Wasser gemacht worden ist, und da seitdem schon 40 Jahre verflossen sind, schien mir eine neue Untersuchung wünschenswerth, wozu sich mir im hiesigen chemischen Institute Gelegenheit darbot.

Die Fassung der Quelle besteht aus einem 6 Meter langen, $3^1/_2$ Meter breiten Bassin von Stein, welches mit einem kleinen Haus überbaut ist. Das Wasser, dessen Tiefe durchschnittlich 2 Meter beträgt, quillt aus zahllosen kleinen Oeffnungen des Bodens, und hat immer ein etwas trübes Aussehen, welches von dem darin in minimalen Mengen suspendirten Thon herrührt.

Nach der oben genannten Schrift soll das Wasser einen zusammenziehenden Geschmack besitzen, welcher sich nach dem Kochen stärker entwickelt und auf einen vorwiegenden Gehalt an Lithium zurückgeführt wird. Dieses lässt sich

heute nicht constatiren, da jetzt kein ausgeprägter Geschmack wahrnehmbar ist.

Das zu meiner Untersuchung bestimmte Wasser wurde am 6. Juli vorigen Jahres gesammelt. Seine Reaction auf Lackmus war vollkommen neutral. Die Temperatur der Quelle betrug um 12 Uhr 11,2°, während die Lufttemperatur um dieselbe Zeit zu 22,1° beobachtet wurde. Bei der Untersuchung wurde im Wesentlichen das von Bunsen in seiner „Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer" angegebene Verfahren befolgt.

Zur Berechnung der angewandten Menge Mineralwasser bei der Bestimmung der gesammten (freien und gebundenen) Kohlensäure dient die Formel:

$$C_1 = \frac{S_2 S_1 (1 + a t_1)}{S (1 + a t)} C,$$

wo

- C = die Menge Wasser von t Grad, welche die Maassflasche bei t Grad fasst, oder 332,43 Grm.,
- t = die Temperatur, bei welcher die Maassflasche C Grm. Wasser fasst, oder 23°,
- t_1 = die Temperatur der Quelle beim Füllen der Flasche, oder 11,2°,
- a = der Ausdehnungscoëfficient des Glases, oder 0,00025,
- S = das specifische Gewicht des reinen Wassers bei t Grad, oder 0,99778,
- S_1 = das specifische Gewicht des reinen Wassers bei t_1 Grad, oder 0,999765,
- S_2 = das specifische Gewicht des Mineralwassers, oder 1,00018358

ist. Danach ist C_1 = 333,05, oder das gesuchte Gewicht des Mineralwassers.

Bei dem Versuche wurden 3 Maassflaschen angewendet, also 999,15 Grm. Wasser.

In Tabelle A sind die Gewichte der direct gefundenen Niederschläge, sowie dieselben auf 10,000 Theile Wasser berechnet, in übersichtlicher Form zusammengestellt.

Tabelle B giebt die von den Verunreinigungen befreiten Niederschläge, ebenfalls auf 10,000 Theile Wasser berechnet.

Tabelle C enthält die Fehlerausgleichung der Versuche.

In Columne Ia und Ib sind die einem Moleculargewicht Säure und einem Moleculargewicht Basis entsprechenden chemischen Formeln der gefundenen Säuren und Basen verzeichnet.

Columne IIa und IIb enthält die sämmtlichen Bestimmungen im löslichen und unlöslichen Theile des Mineralwassers, nach Säuren und Basen geordnet.

In Columne IIIa und IIIb sind die Zahlen aufgeführt, die man erhält, wenn die Zahlen der Columne IIa und IIb durch die numerischen Werthe der ihnen zukommenden Formeln in Columne Ia und Ib dividirt werden.

Columne IVa und IVb giebt die Summen beider, S und S_1.

In Columne Va und Vb sind die Beobachtungsfehler ausgeglichen, nach der Formel:

$$a\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+b\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+c\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)\text{ etc.}$$

$$=a_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+b_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+c_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)\text{ etc., also }\frac{\varepsilon}{a}=\frac{S_1-S}{S_1+S},$$

wo

a, b, c etc. die zur Berechnung der Säuren in Col. IIIa Tabelle C zusammengestellten Bruchtheile von dem Moleculargewichte bezeichnen;

a_1, b_1, c_1 etc. dieselben in Col. IIIb den Basen entsprechenden Werthe;

S die Summe der ersteren, S_1 die Summe der letzteren Werthe, und

ε der den einzelnen Werthen anhaftende wahrscheinlichste Fehler.

Aus den Zahlen der Columne IIIa folgt für $\frac{\varepsilon}{a}$ der Werth 0,002208.

Tabelle A.

I.

Trennung im löslichen und unlöslichen Theil.

Abgedampftes Mineralwasser	In Wasser löslicher Theil.		Niederschlag mit Verunreinigungen.	Aus Niederschlag noch erhalten.	Dieselben Niederschläge auf 10,000 Theile Wasser berechnet.
4131,0	Erhaltene Lösung. 62,877	Davon abgewogene Portionen. 20,01 gaben	0,0514 $BaSO_4$ †		0,390978 $BaSO_4$
		29,8535 „	0,0019 CaO		0,009687 CaO
			0,0711 $Mg_2P_2O_7$	0,0007 CaO	0,362502 $Mg_2P_2O_7$ [0,003568 CaO
	In Wasser unlöslicher Theil. Beim Auflösen in HCl		0,4042 CO_2		0,978455 CO_2
			0,002 organ. Substanzen		0,004841 organische Substanzen
			0,0477 SiO_2	0,0022 Fe_2O_3	0,115468 SiO_2 0,005325 Fe_2O_3
				0,0008 Al_2O_3	0,001936 Al_2O_3
	Erhaltene HCl-Lösung. 42,031	Davon abgewogene Portionen. 14,2572 gaben	0,0002 $BaSO_4$ †		0,001427 $BaSO_4$
		14,6433 „	0,1561 CaO	Spuren von Barium; 0,0052 $Mg_2P_2O_7$	1,084622 CaO [0,03613 $Mg_2P_2O_7$
			0,1147 $Mg_2P_2O_7$	0,0004 CaO	0,796956 $Mg_2P_2O_7$ [0,002779 CaO

II.

Abgedampftes Mineralwasser			Niederschlag mit Verunreinigungen.	Aus Niederschlag noch erhalten.	Dieselben Niederschläge auf 10,000 Theile Wasser berechnet.
12543,0	In Wasser löslicher Theil.		0,0072 CO_2 0,5042 $BaSO_4$ †		0,00574 CO_2 0,401977 $BaSO_4$
	Erhaltene HCl-Lösung. 38,2062	Davon abgewogene Portionen.			
		12,7965 gaben	0,00835 LiCl	0,0138 K_2PtCl_6 0,0044 $Mg_2P_2O_7$	0,019875 LiCl; 0,032863 K_2PtCl_6 0,010473 $Mg_2P_2O_7$
		13,1865 „	0,06 NaCl, KCl, $MgCl_2$, LiCl	0,0543 K_2PtCl_6 0,0004 MgO 0,0040 $Mg_2P_2O_7$	0,138597 NaCl, KCl, $MgCl_2$, LiCl; 0,12543 K_2PtCl_6 0,009239 MgO 0,092398 $Mg_2P_2O_7$
	In Wasser unlöslicher Theil.		Spuren von H_3PO_4 0,0014 $BaSO_4$ ‡		0,001116 $BaSO_4$

† H_2SO_4-Bestimmung. ‡ Barium-Bestimmung.

Directe Bestimmungen.	Auf 10,000 Theile Wasser berechnet.
999,15 Grm. Wasser gaben 0,2754 CO_2	2,756342 CO_2
584,50 „ „ „ 0,00255 NH_3	0,043626 NH_3
584,50 „ „ „ 0,00648 N_2O_5	0,1194183 N_2O_5
907,00 „ „ „ 0,027 AgCl.	0,2984595 AgCl

Tabelle B.

Von den Verunreinigungen befreite Niederschläge.

I.	II.	III.	IV.	V.
	a) Löslicher Theil.	b) Unlöslicher Theil.	Summe a + b	Directe Gesammtbestimmungen.
† $BaSO_4$	0,390978	0,001427	0,392405	0,401977
CaO	0,013255	1,074382	1,087637	
$Mg_2P_2O_7$	0,355919	0,82757	1,183489	
CO_2	0,00574	0,978455	0,984195	2,756342
Organ. Substz.		0,004841		
SiO_2		0,108207		
Fe_2O_3		0,005825		
Al_2O_3		0,001936		
$LiCl$	0,012872			
K_2PtCl_6	0,12543			
$NaCl$	0,000404			
$AgCl$				0,2984595
H_3PO_4		Spur		
‡ $BaSO_4$		0,001116		
NH_3				0,043626
N_2O_5				0,1194183

† H_2SO_4-Bestimmung. ‡ Barium-Bestimmung.

Tabelle C.

Fehlerausgleichung der Versuche.

a) Löslicher Theil.

	Ia.	IIa.	IIIa.	IVa.	Va.	
Zur Bestimmung d. Säuren.	$BaSO_4$	0,390978	0,001678	0,004992 = S	0,001674	0,004979
	CO_2	0,00574	0,000130		0,000129	
	$AgCl$	0,298459	0,002079		0,002074	
	N_2O_5	0,1194183	0,001105		0,001102	
Zur Bestimmung der Basen.	CaO	0,013255	0,000236	0,004970 = S_1	0,000236	0,004979
	$Mg_2P_2O_7$	0,355919	0,001603		0,001606	
	$LiCl$	0,012872	0,000303		0,000303	
	K_2PtCl_6	0,12543	0,000256		0,000256	
	$NaCl$	0,000404	0,000006		0,000006	
	NH_3	0,043626	0,002566		0,002572	

b) Unlöslicher Theil.

		Ib.	IIb.	IIIb.	IVb.	Vb.	
Zur Bestimmung d. Säuren.	$BaSO_4$	0,001427	0,000006	0,024034	0,000006	0,023479
	CO_2	0,978455	0,022237		0,023473	
	H_3PO_4	Spur			—	
	SiO_2	0,108207	0,001791		—	
Zur Bestimmung der Basen.	CaO	1,074382	0,019185	0,022950	0,019627	0,023479
	$Mg_2P_2O_7$	0,82757	0,003728		0,003814	
	Fe_2O_3	0,005325	0,000033		0,000034	
	$BaSO_4$	0,001116	0,000004		0,000004	
In Kohlensäure gelöst	Al_2O_3	0,001936				
	Organische Substanz.	0,004841				

Aus der obigen tabellarischen Zusammenstellung berechnet sich für den in Wasser löslichen und unlöslichen Theil:

Löslicher Theil.		Unlöslicher Theil.	
$CaSO_4$	0,0321	Organ. Substanzen	0,0048
K_2SO_4	0,0445	SiO_2	0,1082
Na_2SO_4	0,0008	Al_2O_3	0,0019
$(NH_4)_2SO_4$	0,1552	$BaSO_4$	0,0011
NH_4HCO_3	0,0102	$CaSO_4$	0,0003
NH_4Cl	0,0677	$CaH_2(CO_3)_2$	3,1792
$LiCl$	0,0128	$MgH_2(CO_3)_2$	0,5568
$MgCl_2$	0,0478	$FeH_2(CO_3)_2$	0,0060
$Mg(NO_3)_2$	0,1631	H_3PO_4	Spur
	0,5342		3,8583

Als Endresultat der Analyse ergiebt sich daher, wenn man die im löslichen und unlöslichen Theile gemeinschaftlich vorkommenden Bestandtheile zusammenfasst, folgender Gehalt in 10,000 Gewichtstheilen Wasser.

Schwefelsaures Barium	0,0011
Schwefelsaures Calcium	0,0324
Schwefelsaures Kalium	0,0445
Schwefelsaures Natrium	0,0008
Schwefelsaures Ammonium	0,1552
Doppelt kohlensaures Ammonium	0,0102
Doppelt kohlensaures Calcium	3,1792
Doppelt kohlensaures Magnesium	0,5568

Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,0060
Chlor-Ammonium	0,0677
Chlor-Lithium	0,0128
Chlor-Magnesium	0,0478
Salpetersaures Magnesium	0,1631
Thonerde	0,0019
Kieselsäure	0,1082
Organische Substanzen	0,0048
Phosphorsäure	Spur
	4,3925
Freie Kohlensäure	0,6851
Sauerstoff	0,2198
Stickstoff	0,5755

Die gesammelten frei aufsteigenden Gase der Quelle, ebenfalls einer Untersuchung unterworfen, zeigten folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	2,22
Sauerstoff	13,92
Stickstoff	83,86
	100,00

Um die beiden Analysen vergleichen zu können, führe ich das von den Herren Coze, Persoz und Jargeaud erhaltene Resultat hier auf:

„La moyenne de deux évaporations, faites sur 15 litres chacune, a donné, pour 1 litre, matière solide 0,2950 grm., composé comme il suit.“

„Carbonate de chaux	0,1594	
Carbonate de magnésie	0,0736	
Carbonate de lithine	0,0114 = 0,1310 LiCl	0,1526 LiCl auf 10,000 Theile Wasser ber.
Sulfate de lithine	0,0028 = 0,0216 LiCl	
Sulfate de magnésie	0,0177	
Nitrate de magnésie	0,0090	
Matière organique	0,0012	
Silice	0,0090	
Chlorure de sodium, Nitrate de potasse	0,0085	
Carbonate de soude	traces	
	0,2926	
Acide carbonique libre	0,0310“	

Der bei der alten Analyse gefundene Gehalt an Lithium,

welcher fast zwölf Mal so gross ist, als die von mir gefundene Menge ist wohl durch die Bestimmungsmethode bedingt worden.

Am Schlusse fühle ich mich gedrungen, dem Herrn Prof. Dr. J. Rose, meinem hochverehrten Lehrer, für die Anleitung und für die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Strassburg im Elsass, März 1879.

Ueber die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols;

von

Peter Claesson.

Unter den Kohlenstoffverbindungen sind die Aetherarten der Schwefelsäure früh Gegenstand eines eingehenden Studiums gewesen. Diese Untersuchungen haben sehr wichtige Beiträge geliefert zur jetzigen Auffassung der Constitution organischer Verbindungen.

Dessen ungeachtet hat unsere Kenntniss der genannten Aetherarten mit der Entwicklung unserer Kenntnisse der organischen Verbindungen in anderen Klassen nicht gleichen Schritt gehalten. So ist z. B. das neutrale Sulfat nur von einem einzigen Alkohol, dem Methylalkohol, mit Sicherheit bekannt. Während die sauren Sulfate (die Aetherschwefelsäuren) der einwerthigen Alkohole ziemlich vollständig studirt sind, hat unsere Kenntniss der entsprechenden Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole eine geringere Bedeutung, weil sich aus ihrer Zusammensetzung nicht mit gleicher Sicherheit die Säurigkeit der Alkohole ergiebt, wie z. B. aus den Acetaten oder Nitraten. Was die Kohlenhydrate betrifft, so sind nur Versuche von Peligot bekannt, aus welchen nicht einmal mit Sicherheit hervorgeht, dass Dextrose mit Schwefelsäure unter Austritt von Wasser vereinigt werden kann.

Meine Untersuchungen haben zur Aufgabe gehabt, dieses Missverhältniss zu beseitigen, und, soweit möglich, war unsere Kenntniss der Sulfate von Alkoholen auf gleiche Stufe mit derjenigen der übrigen Aetherarten dieser Verbindungen zu bringen.

Um dieses Ziel zu erreichen, habe ich ein von der älteren Untersuchungsmethode, nämlich die resp. Alkohole und Schwefelsäure auf einander einwirken zu lassen, abweichendes Verfahren eingeschlagen.

Wie bekannt, ist die Einwirkung von Schwefelsäure, selbst auf die einwerthigen Alkohole, nie so vollständig, dass sie der Reactionsgleichung $ROH + H_2SO_4 = HOSO_2OR + H_2O$ entspricht, weil das bei der Reaction gebildete Wasser in einer entgegengesetzten Richtung wirkt, wie Berthelot unter Anderem hervorgehoben hat.

Um die Bildung von Wasser zu vermeiden, habe ich anstatt Schwefelsäure das Monochlorid dieser Säure, $HOSO_2Cl$, in Anwendung gebracht. Unter der Voraussetzung nämlich, dass die Produkte bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Alkohole ausschliesslich, oder wenigstens hauptsächlich Aetherschwefelsäuren und Salzsäure sind, entsprechend der Gleichung $ROH + HOSO_2Cl = HCl + HOSO_2OR$, muss die Reaction so weit gehen, wie die Natur der Alkohole gestattet, und somit die Zusammensetzung der gebildeten Aethersäuren einen Rückschluss auf die Säurigkeit der Alkohole gestatten.

Wiewohl Chlorsulfonsäure weit energischer als Schwefelsäure auf die Alkohole wirkt, so ist doch die dabei statthabende Wärmeentwicklung nicht besonders gross, weil das bei der Reaction entwickelte Chlorwasserstoffgas einen grossen Theil derselben mit sich führt. Hieraus erklärt sich, dass diese Säure unter geeigneten Bedingungen auf die Alkohole, sowie auf die Kohlehydrate ohne Spur von Schwärzung oder tiefere Zersetzung wirkt. Es war dadurch möglich, die in chemischer Beziehung im Ganzen so wenig erforschten Kohlehydrate dem Kreise dieser Untersuchungen einzureihen, ein Gedanke, der das eigentliche Motiv zu denselben gewesen ist.

Mehrere Chemiker haben schon die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole untersucht, aber ein nur flüchtiges Durchlesen ihrer Arbeiten zeigt die Nothwendigkeit einer Revision derselben. Ich werde sie im Nachstehenden durchgehen und kritisiren.

Die herrschende Auffassung von der rationellen Zusammensetzung der Aetherschwefelsäuren und der damit im Zusammenhang stehenden Frage von der gewöhnlichen Aetherbildung ist aus dem Streit hervorgegangen, welcher in der vorigen Hälfte unseres Jahrhunderts zwischen den Vertretern der verschiedenen Ansichten über die Constitution des Alkohols und Aethers, zwischen der Ammoniak-Aetherintheorie und der Ammonium-Aethyltheorie, zwischen Dumas, Berzelius und Liebig geführt wurde.

Es mag hier nur daran erinnert werden, dass unsere jetzige Auffassung sich auf A. Williamson's[1]) Untersuchung über Aetherbildung gründet. Er stellte gewöhnlichen Aether aus Natriumäthylat und Jodäthyl durch doppelte Zersetzung dar und zeigte, dass Aether Alkohol ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Radical Aethyl ersetzt ist. Die bis dahin gewöhnliche Formel der Aetherschwefelsäure musste somit halbirt werden; letztere ist als „Alkoholsulfat" $\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}SO_4$ zu betrachten. Durch Einwirkung dieser Verbindung auf Alkohol entsteht Aether und Schwefelsäure, welche letztere wieder auf den Alkohol reagirt. Hierdurch war diejenige Ansicht von der chemischen Constitution der Alkohole und einfachen Aetherarten festgestellt, welche heute noch gültig ist.

In dieser Abhandlung will ich meine Untersuchungen über die neutralen und sauren Sulfate (Aetherschwefelsäuren) des Methyl- und Aethylalkohols mittheilen. Die Abhandlung zerfällt in folgende Abtheilungen:

Geschichte und Kritik früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 37.

Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylalkohol und die dabei entstehende Methylätherschwefelsäure.

Ueber Methylsulfat.

Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylalkohol und die dabei entstehende Aethylätherschwefelsäure.

Ueber die Menge der entstandenen Aetherschwefelsäure beim Mischen von Methyl- oder Aethylalkohol mit Schwefelsäure.

Ueber Chlorsulfonsäureäther und seine Einwirkung auf Alkohol.

Ueber eine neue Bildungsweise der Aethionsäure.

Ueber Aethylsulfat.

Ueber Gerhardt's Parathionsäure.

I. Geschichte und Kritik früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einwerthigen Alkohole.

Baumstark[1]) untersuchte im Jahre 1866 die Einwirkung dieser Säure auf Alkohol, Aether und auf einige andere Körper. Die Säure reagirte sehr kräftig unter Schwärzung und theilweiser Zerstörung der organischen Substanz. Die bestimmbaren Verbindungen, welche Alkohol mit dieser Säure gab, sind nach ihm Aetherschwefelsäure und ein Oel, identisch mit Wetherill's schwefelsaurem Aethyl. Aether gab dieselben Verbindungen.

Dieser Abhandlung von Baumstark habe ich folgende Bemerkung hinzuzufügen.

Baumstark nimmt an, dass seine Säure Chlorsulfonsäure sei. Seine Analysen, wie auch eine Gasvolumbestimmung scheinen diese Annahme zu bestätigen. Aus seiner Beschreibung der Verbindung geht aber deutlich hervor, dass er sich hierin entschieden geirrt hat. Die Substanz, mit welcher er operirte, war wahrscheinlich Pyrosulfurylchlorid,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **140,** 78.

durch bedeutende Mengen von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid verunreinigt. Seine Säure war nämlich, sagt er selbst, eine ölartige, schwach gelbe Flüssigkeit, die in Wasser getröpfelt zu Boden sank und allmählich in Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt wurde: Eigenschaften, welche nach Michaelis[1]) dem Pyrosulfurylchlorid zukommen, was auch von mir bestätigt werden kann. Dass Baumstark's Säure Pyrosulfurylchlorid war, lässt sich weiter aus der Gasvolumbestimmung, welche derselbe damit ausführte, schliessen. Diese stimmt zwar ganz gut mit der für Chlorsulfonsäure berechneten Zahl; aber die Chlorsulfonsäure in Gasform ist nach Williams[2]) grösstentheils in Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoff dissociirt. Baumstark's Bestimmung wäre ganz unerklärlich, wenn seine Verbindung nicht ein stark verunreinigtes Pyrosulfurylchlorid gewesen wäre.[3]) Es geht somit hieraus hervor, dass Baumstark's

---

1) Jen. Zeitschr. 6, 235 und 292.

2) Zeitschr. Chem. 1869.

3) Die Chlorsulfonsäure habe ich nach Michaelis dadurch hergestellt, dass Phosphorpentachlorid zur schwach rauchenden Schwefelsäure zugesetzt wurde, gemäss dem Verhältniss: $PCl_5 + H_2SO_4$. Hiernach destillirte ich aus einer untubulirten Retorte, und fing das zuerst Uebergehende, hauptsächlich aus Phosphortrichlorid bestehend, besonders auf, bis eine Probe des Destillates unter starker Explosion auf Wasser einwirkte, ohne dass zuvor Oeltropfen sich absonderten, worauf die farblose Chlorsulfonsäure übergeht. In der Retorte bleibt Metaphosphorsäure und etwas Schwefelsäure zurück. Die so erhaltene Säure ist jedoch nicht ganz rein, namentlich enthält sie etwas Phosphorverbindungen und freie Schwefelsäure. Auch wurde die Säure dargestellt aus Chlorwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid, oder, was dasselbe ist, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in rauchende Schwefelsäure: eine gute Methode, wenn anhydridreiche Säure zur Verfügung steht.

Baumstark gewann seine Säure dadurch, dass er Phosphorpentachlorid zu rauchender Schwefelsäure setzte, bis die gebildete obere Schicht $^2/_3$ der unteren ausmachte, worauf destillirt wurde. Eine solche Theilung in zwei Schichten tritt aber nur dann ein, wenn während der Operation nicht geschüttelt wird. Auch hat Baumstark zu viel Phosphorpentachlorid angewendet, wodurch die zunächst entstandene Chlorsulfonsäure in Pyrosulfurylchlorid übergegangen ist. Phosphorpentachlorid und Chlorsulfonsäure geben nämlich nach Michaelis Pyrosulfurylchlorid und Phosphoroxychlorid.

Untersuchung keine Bedeutung hat für die Frage, welche hier erörtert werden soll.

Im Jahre 1875 publicirte Marjan Orlowsky[1]) eine vorläufige Notiz über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethyl- und einige andere Alkohole. Er giebt an, dass dabei Sulfate gebildet werden laut der Formel: $HOSO_2Cl + 2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2SO_4 + HCl + H_2O$. Auch Phenol gab eine analoge Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2SO_4$. Diese Sulfate hatten jedoch ganz andere Eigenschaften, als Dumas' Methylsulfat oder Wetherill's Aethylsulfat. Sie waren neutral reagirende, undestillirbare Flüssigkeiten, die von Wasser augenblicklich in Aetherschwefelsäuren und Alkohol zersetzt wurden. Sie waren darnach mit der Wetherill'schen Verbindung isomer. Diese letztere wurde als der Aether der Isäthionsäure angesehen.

Diese Annahmen wurden etwas später ausführlicher entwickelt in einer Abhandlung, offenbar von derselben Person (die völlig übereinstimmenden analytischen Angaben beweisen dieses), welche doch den Namen eines anderen Verfassers trägt, nämlich Marja Mazurowska.[2]) Mazurowska unterscheidet sich nur in einem Punkte von ihrem Synonym Orlowsky, dessen Notiz sie übrigens weder citirt, noch erwähnt. Sie hat nämlich gefunden, dass Chlorsulfonsäure sich nicht auf gleiche Weise zu Phenol, wie zu den Alkoholen der Fettreihe verhält. Das Produkt aus der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenol hat freilich ganz dieselben Eigenschaften, sagt sie, wie die Produkte aus den Fettalkoholen und derselben Säure; aber mit Wasser verdünnt, neutralisirt und mit Kaliumsulfhydrat destillirt, wurde „wider Erwarten" keine Spur von Phenolmercaptan gewonnen. In der von Orlowsky veröffentlichten Notiz wird aber angegeben, dass das Produkt dabei „den nicht verkennbaren Geruch von Phenolmercaptan ausstösst". Mazurowska fand weiter, dass das von ihr untersuchte Kalisalz grosse Aehnlichkeit mit dem Salz von Paraphenolsulfonsäure habe. Sie betrach-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 332.

[2]) Dies. Journ. [2] 13, 158.

tete das Produkt aus Chlorsulfonsäure und Phenol als paraphenolsulfonsauren Phenoläther. Orlowsky dagegen „freut sich, die von Kekulé ausgesprochene Isomerie unter den Phenolschwefelsäuren durch die Darstellung der wirklichen Phenolschwefelsäure zum Abschluss gebracht zu haben“. Wie man sieht, fügen sich die Resultate der Experimente genau den nachstehenden Auffassungen des Experimentators. Vielleicht hat Orlowsky-Mazurowska's Reactionsgleichung $2ROH + HOSO_2Cl = R_2O_2SO_2 + HCl + H_2O$ nur eine solche subjective Wirklichkeit.

Wir wollen darum die Versuche etwas näher betrachten, aus welchen, wie Mazurowska sagt, mit Nothwendigkeit hervorgeht, dass die von ihr hergestellten Körper die neutralen Aetherarten der Schwefelsäure sind.

Mazurowska tröpfelte 1 äq. Chlorsulfonsäure zu 2 äq. absolutem Alkohol. „Dämpfe von Wasser und Salzsäure“ entwickelten sich dabei, und es blieb eine undestillirbare Flüssigkeit zurück, die sich völlig neutral zeigte, aber bei Zusatz von Wasser momentan in Aetherschwefelsäure und Alkohol zersetzt wurde. Unlöslich in Aether, wurde das Oel damit von überschüssigem Alkohol befreit und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Das so aus Aethylalkohol gewonnene Produkt, das einzige, welches analysirt wurde, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Für Aethylsulfat berechnet.		Erhalten.
C	31,16	31,16
H	6,46	6,53
S	20,77	21,15

Wie man sieht, entsprechen die Resultate der Analyse, wie Mazurowska naiv sagt, „mit hinlänglicher Genauigkeit“ den für das neutrale Sulfat berechneten Werthen.

Es muss aber geprüft werden, wie es sich mit der Garantie für die Reinheit der analysirten Produkte verhält.

Ganz unerklärlich bleibt es, wie das weggehende Chlorwasserstoffgas das gebildete Wasser mit sich nehmen kann, besonders wenn man bedenkt, dass der Alkohol eine grosse Verwandtschaft zum Wasser hat, was auch der Fall mit dem

Produkt selbst ist, welches sich bei Zusatz von Wasser stark erhitzt. Die „Dämpfe von Wasser und Salzsäure“ könnten darum vielleicht sich nur aus der gewöhnlichen Erscheinung herleiten, welche immer eintritt, wenn zwei Flüssigkeiten unter heftiger Gasentwicklung gemischt werden, nämlich dass das entwickelte Gas Partikelchen von der Flüssigkeit mechanisch mit sich führt.

Weiter lässt sich auch schwierig einsehen, dass Mazurowska's Produkt ein neutrales Sulfat gewesen sei, weil, wie Mazurowska selbst sagt, Wasser augenblicklich die Sulfate zersetzt, und zwei Substanzen, die einander zersetzen, nicht beide Endprodukte sein können. Ein Theil des Produkts muss somit nothwendig eine Aetherschwefelsäure sein.

Es ist ferner sehr auffallend, dass Mazurowska's Verbindungen als neutrale Sulfate in Aethyläther unlöslich sind. Diesen Umstand benutzt aber Mazurowska dazu, das Produkt zu reinigen. Wie viel reiner es dadurch wurde, lässt sich leicht aus Folgendem beurtheilen. Mazurowska's Produkt ist nicht, wie sie angiebt, in Aether unlöslich, sondern wirklich löslich, wenn man, wohl zu merken, wasserfreien Aether anwendet. In gewöhnlichem wasserhaltigem Aether ist die Substanz dagegen wirklich, wie Mazurowska angiebt, unlöslich, was sicherlich darauf beruht, dass das Produkt Wasser aus dem Aether aufnimmt und damit eine in Aether unlösliche Verbindung eingeht.

Aus der Abhandlung Mazurowska's geht aber hervor, dass es ausser der Analyse eigentlich die neutrale Reaction gewesen, welche das sicherste Kennzeichen ausmachte, dass die Produkte als wirklich neutrale Aetherarten der Schwefelsäure zu betrachten wären. Mazurowska war somit die Thatsache unbekannt, dass das Reactionspapier seinem gewöhnlichen Farbenwechsel, in Berührung mit wasserfreien Substanzen, nicht unterworfen ist, diese mögen nun Säuren oder Alkalien sein. Die neutrale Reaction beweist somit gar nichts.

Es giebt aber viele andere Eigenthümlichkeiten in Mazurowska's Abhandlung, ja so viele, dass ich behaupten

kann, dass kein einziger Satz darin vollständig wahr ist. Ich werde hier nur einen oder ein paar hervorheben.

Mazurowska zersetzt ihr neutrales Aethylsulfat mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und erhält beim Abdampfen Krystalle von ätherschwefelsaurem Baryt. Eine Bariumbestimmung giebt, wie beinahe alle ihre Analysen, Resultate, die auf $^1/_{100}$ pCt. mit den berechneten übereinstimmen, aber merkwürdiger Weise sind nicht blos dieses, sondern alle ihre ätherschwefelsauren Barytsalze vom Methyl bis auf Amyl wasserfrei, während alle Anderen sie wasserhaltig gefunden haben.

Auch ihre Deutung der Arbeiten ihrer Vorgänger ist in hohem Grade merkwürdig. Ueber die Untersuchung Müller's[1]) heisst es:

„Auch die Resultate, welche er bei Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Alkohol erhalten hatte, erwähnt er blos oberflächlich, bemerkt indess, dass er durch Modification des Verfahrens und der Verhältnisse auch nach der Methode von Baumstark nebenbei den isomeren Oxyäthansulfosäureäthyläther $C_2H_4{}^{OH}_{SO_2OC_2H_5}$ erhalten habe."

Müller sagt jedoch ausdrücklich in der citirten Arbeit, dass er den Aether der Isäthionsäure nicht habe erhalten können, weder direct aus der Säure, noch auf eine andere Weise. Ja, er erwähnt gar keines Versuches mit Alkohol und Chlorsulfonsäure. Nur einen Versuch mit Methylalkohol citirt er und erhält dabei Methylätherschwefelsäure und Chlorwasserstoff.

Mazurowska erwähnt mit keinem Wort der Isomerie zwischen ihrem und Dumas' Methylsulfat. Diese wäre auch schwer zu erklären, da ja, wie bekannt, die Gesammtmenge des Schwefels in Dumas' Aether beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure übergeht, ein Beweis, dass die Verbindung wirklich als Sulfat des Methylalkohols angesehen werden muss. Es giebt, wie gesagt, manche andere Fehler in Orlowsky-Mazurowska's Abhandlungen, aber die angeführten

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1874.

mögen genügen, um zu zeigen, wie wenig diese Arbeiten geeignet sind, die behandelte Frage ihrem Ziele näher zu führen.

II. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylalkohol und die dabei entstehende Methylätherschwefelsäure.

Gleiche Moleküle absoluten Methylalkohols (von Kahlbaum's Fabrik, noch einmal über gebranntem Kalk rectificirt) und Chlorsulfonsäure wurden auf solche Weise gemengt, dass der Alkohol mittelst eines Scheidetrichters langsam in die Säure eintropfte. Die Säure wurde während der Operation mit Eis abgekühlt. Die Mischungsretorte wurde mit einer leeren Vorlage versehen, deren Tubulus mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr, mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthaltend, verbunden war, worauf eine mit Wasser gefüllte und danach gewogene Woulff'sche Flasche folgte, deren anderer Tubulus mit einem Aspirator verbunden war. Der Zweck dieses Apparates war, zu bestimmen, ob das weggehende Chlorwasserstoffgas Wasser mit sich führt, wie Mazurowska angiebt. Jedem Tropfen Alkohol folgte eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung, die während der ganzen Operation fortdauerte. Schliesslich wurde das in der Mischung gelöst enthaltene Chlorwasserstoffgas durch gelindes Erhitzen im Vacuum grösstentheils ausgetrieben.

Von 28 Grm. Methylalkohol und 100 Grm. Chlorsulfonsäure wurden 100 Grm. von der Mischung und 29 Grm. Chlorwasserstoffgas erhalten. Das Chlorcalciumrohr hatte nur 0,5 Grm. an Gewicht zugenommen, was von den kleinen Partikeln der Flüssigkeit herrührte, die von der heftigen Gasentwicklung mitgeführt wurden.

Die Uebereinstimmung der erhaltenen mit den laut der Gleichung $HOSO_2Cl + CH_3OH = HOSO_2OCH_3 + HCl$ berechneten Werthen zeigt folgende Zusammenstellung:

	Berechnet.	Gefunden.
HCl	31 Grm.	29 Grm.
$HOSO_2OCH_3$	98 „	100 „

Die analytischen Resultate des so erhaltenen Produkts sind mit den für Methylätherschwefelsäure berechneten Werthen zusammengestellt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	10,71	9,32
H	3,57	3,84
S	28,57	26,85

Das Atomgewichtsverhältniss zwischen den gefundenen Werthen von Kohlenstoff und Schwefel sind 1 C : 1,1 S. Zugleich enthielt das Produkt ungefähr 2 pCt. Chlor und Spuren von Phosphor.

Das analysirte Produkt wurde mit Wasser versetzt, wobei eine geringe Trübung und ein stechender Geruch hervortritt, ohne Zweifel von dem Methyläther der Chlorsulfonsäure herrührend, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, darauf zur Trockne im Wasserbade verdunstet, und die trockne Masse mit warmem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt methylätherschwefelsaures Kali in fettigen Krystallmassen; was Zusammensetzung und übrige Eigenschaften betrifft, so stimmt es mit dem aus Methylalkohol und Schwefelsäure erhaltenen überein.

Beim Erhitzen des obigen Produkts im Vacuum bei 130°—140° wird es beinahe quantitativ laut der Formel:

$$2\,HOSO_2OCH_3 = (CH_3)_2O_2SO_2 + H_2SO_4$$

zersetzt, somit in Methylsulfat, das langsam überdestillirt, und Schwefelsäure, die in der Retorte zurückbleibt. Von 28 Grm. der erwähnten Mischung wurden 13,5 Grm. Methylsulfat erhalten, während unter Voraussetzung, dass das Produkt reine Methylätherschwefelsäure und die Umsetzung vollständig wäre, 15,7 Grm. Methylsulfat erhalten werden sollten.

Das analysirte Produkt war somit Methylätherschwefelsäure mit etwa 10 pCt. Verunreinigungen, hauptsächlich aus Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und chlorsulfonsaurem Methyläther bestehend. Mazurowska's Produkt war demnach Methylätherschwefelsäure mit denselben Verunreinigungen, wozu noch kamen: Wasser von dem zugesetzten wasserhaltigen Aether und wenigstens ein Theil von dem zweiten Molekül Alkohol, das in Anwendung gebracht war.

Die wasserfreie Methylätherschwefelsäure ist eine durch die heftige Reaction etwas dunkel gefärbte, ölartige Flüssigkeit, die an Glas nicht adhärirt und durch Abkühlung bis auf — 30° nicht fest wird. In wasserfreiem Aether ist sie in allen Verhältnissen löslich; wird aber gewöhnlicher wasserhaltiger Aether in hinreichender Menge zugesetzt, so trennt sich die Säure von dem Aether, was darauf beruht, dass die Aethersäure Wasser aus dem Aether aufnimmt und damit eine Verbindung eingeht, die in Aether unlöslich ist. Die Methylätherschwefelsäure bindet somit moleculares Wasser. Die Erhitzung bei der Verdünnung der Säure mit Wasser ist sehr stark. Auch tritt eine schwache Erwärmung ein beim Zusatz von Methylalkohol, und bei einer darauf folgenden Destillation gehen erst über 100° Methyläther, Methylalkohol und schliesslich Methylsulfat über. Die Aethersäure bindet somit auch Methylalkohol molecular. Das Verhalten beim Erhitzen habe ich schon erwähnt.

Bekanntlich erhielten Dumas und Peligot[1]) Methylätherschwefelsäure in krystallisirtem Zustande. Ihre Angabe darüber lautet folgendermaassen:

„Quand on mélange de l'acide sulfurique concentré et de l'esprit de bois, il se dégage beaucoup de chaleur, et il se forme une grande quantité de bisulfate de méthylène; quelquefois même par l'evaporation spontanée du mélange nous avons obtenu celui-ci à l'état cristallisé; mais il nous a été impossible de reproduire cette cristallisation à volonté

Il est très facile au contraire de se procurer le bisulfate de méthylène au moyen du sulfate double de méthylène et de baryte. Ce sel étant dissous dans l'eau, on y ajoute peu à peu assez d'acide sulfurique pour precipiter la baryte d'une manière exacte, on filtre et on évapore la liqueur dans le vide. Quand elle a acquis l'état sirupeux, le bisulfate de méthylène cristallise en aiguilles blanches. Ce corps est très altérable dans le vide, il se détruit promptement en formant du gaz sulfureux."

Hieran knüpfe ich folgende Bemerkung. Weil die

---

[1]) Ann. chim. phys. **58**, 54.

wasserfreie Säure nicht einmal bei — 30° fest wird, so muss die von Dumas und Peligot gewonnene krystallisirte Säure Krystallwasser enthalten. Ich habe darum versucht, die Säure krystallisirt zu erhalten, indem ich in verschiedenen Versuchen 1, 2 und 3 Aeq. Wasser zu der wasserfreien Säure setzte und danach im Vacuum verdunstete. Aber es ist mir noch nicht geglückt, weder dadurch, noch durch die Methode Dumas', die Säure krystallisirt zu erhalten. Ihre Angabe, dass die krystallisirte Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von schwefliger Säure zerstört wird, ist unstreitig geeignet, Zweifel einzuflössen, in wie fern die krystallisirte Substanz, die diese berühmten Chemiker erwähnen, wirklich Methylätherschwefelsäure gewesen sei, besonders da keine Analyse vorgenommen wurde. In wasserfreiem Zustande kann die Säure weit über 100° erhitzt werden ohne Bildung von schwefliger Säure, und in wasserhaltigem Zustande ist sie bekanntlich einer ganz anderen Zersetzung unterworfen. Ich muss daher behaupten, dass die Methylätherschwefelsäure nicht krystallisirt werden kann.

Schliesslich will ich hier erwähnen, dass die Reaction zwischen Chlorsulfonsäure und Methylalkohol dieselbe ist, wenn die oben beschriebene Methode umgekehrt wird, derart, dass die Säure vorsichtig zu dem Alkohol gesetzt wird. Auch hier reagiren die beiden Körper zu gleichen Molekülen auf einander, unter Bildung von Methylätherschwefelsäure und Salzsäure. Die Reaction ist jedoch hier nicht so glatt, weil der entstehende Chlorwasserstoff im Anfange von dem Alkohol aufgenommen wird und sich somit theilweise in Methylchlorid und Wasser umsetzt, welche letztere Verbindung mit der Chlorsulfonsäure Chlorwasserstoff und freie Schwefelsäure bildet.

III. Ueber Methylsulfat.

Wie oben erwähnt, wird die wasserfreie Methylätherschwefelsäure beim Erhitzen auf 130°—140° in Methylsulfat und Schwefelsäure zerlegt. Schon bei niedrigerer Temperatur fängt die Zersetzung an, geht dann aber sehr langsam

weiter. Die Operation wurde in einer Retorte mit luftdicht schliessender Vorlage vorgenommen. Nach dem Evacuiren geht das Sulfat beim Erhitzen der Aethersäure auf die genannte Temperatur langsam über. Das überdestillirte Sulfat wurde nochmals im Vacuum rectificirt, wonach es vollständig rein ist. So dargestellt, stimmt es in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem nach der Methode von Dumas erhaltenen überein: Siedepunkt (Säule vollständig im Dampf) 187°—188°, spec. Gew. bei 18° 1,327. Dumas giebt den Siedepunkt 188° und das spec. Gew. 1,324 bei 22°. Bekanntlich stellten Dumas und Peligot[1]) diese Verbindung durch vorsichtiges Destilliren von 1 Thl. Methylalkohol und 8—10 Thln. Schwefelsäure her. Ich habe diesen Versuch wiederholt und kann seine Richtigkeit im Wesentlichen bestätigen.

Sie behaupten, dass das Methylsulfat zwiebelähnlich rieche. Das von mir dargestellte Methylsulfat hat im Gegentheil einen angenehmen und erfrischenden, etwas an Pfeffermünze erinnernden Geruch. Der zwiebelähnliche Geruch muss somit von Verunreinigungen des Methylalkohols hergerührt haben.

Weiter wird angegeben, dass das Methylsulfat ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Luftdruck siedet. Es ist aber leicht wahrzunehmen, dass bei wiederholtem Destilliren Zersetzung eintritt, die beim Sieden mit aufwärts gerichtetem Kühler bald sehr bedeutend wird. Im Vacuum siedet es aber völlig unzersetzt.

Dumas und Peligot geben weiter an, dass das Gewicht des erhaltenen Methylsulfats eben so gross sei, wie das der angewendeten Menge von Methylalkohol. Ich muss hierin einen Schreibfehler sehen. Das Gewicht des ganzen Destillates ist allerdings so gross wie das des angewendeten Alkohols, aber das Destillat besteht zum grössten Theil aus Wasser, entstanden durch die Oxydation von Methylalkohol durch Schwefelsäure. Wie vorsichtig auch die Destillation vorgenommen wird, so wird der grösste Theil des Methylalkohols zu humusartigen Substanzen oxydirt, unter Ent-

[1]) Ann. chim. phys. 58, 54.

wicklung von schwefliger Säure. Die Ausbeute an Methylsulfat ist in der That sehr gering. Auch braucht man nicht einen solchen Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden, wie Dumas und Peligot angeben. Die Ausbeute wird nicht geringer, wenn Methylalkohol und Schwefelsäure im Verhältniss von gleichen Molekülen destillirt werden.

IV. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylalkohol und die dabei entstehende Aethylätherschwefelsäure.

Wie sich aus obigen Versuchen leicht schliessen lässt, verhält sich Aethylalkohol zur Chlorsulfonsäure in der Hauptsache ebenso, wie Methylalkohol. Wenn unter denselben Verhältnissen operirt wird, wie bei Methylalkohol oben angegeben wurde, so ist das Hauptprodukt immer Aethylätherschwefelsäure und Chlorwasserstoff.

Der Gang der Reaction variirt aber hier etwas mehr als beim Methylalkohol, je nach der Temperatur und je nachdem Alkohol oder Säure bei der Operation im Ueberschuss vorhanden ist. Lässt man unter guter Kühlung den Alkohol langsam zu der Säure tropfen, so bildet sich beinahe nur Chlorwasserstoff und Aethylätherschwefelsäure. Das in Wasser gebrachte Produkt scheidet nur sehr wenig von dem Chlorsulfonsäureäthyläther ab. Wird aber der Mischungskolben während der Operation nicht abgekühlt, so entsteht Chlorsulfonsäureäther in ziemlich bedeutender Menge. Die Reaction vollzieht sich somit auch hier in zwei Richtungen nach den Gleichungen:

$$1)\ C_2H_5OH + HOSO_2Cl = HOSO_2OC_2H_5 + HCl,$$
$$2)\ C_2H_5OH + HOSO_2Cl = C_2H_5OSO_2Cl + H_2O,$$

und das Verhältniss zwischen den beiden Reactionen variirt je nach der Temperatur. Ist der Alkohol im Ueberschuss, so entsteht hier, wie beim Methylalkohol, durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol Chloräthyl und somit eine entsprechende Menge freier Schwefelsäure.

Die Eigenschaften der erhaltenen Aethylätherschwefelsäure gleichen vollständig denen der Methylätherschwefel-

säure. Nur ist beim Erhitzen die Zersetzung in Aethylsulfat und Schwefelsäure weit weniger glatt. Die Masse verkohlt beim Erhitzen zum grössten Theil unter Entwicklung von schwefliger Säure.

V. Ueber die Menge der entstandenen Aetherschwefelsäure beim Vermischen von Methyl- oder Aethylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure.

Es herrschen in der chemischen Literatur verschiedene Meinungen darüber, wie viel Aetherschwefelsäure in einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure gebildet wird. Hennel[1]), welcher gleiche Gewichtstheile Schwefelsäure und Alkohol von 90 pCt. anwendete, giebt an, dass 56 pCt. Aetherschwefelsäure gebildet werden. Millons[2]) Angabe lautet dahin, dass unter Anwendung von gleichen Aequivalenten Alkohol und Schwefelsäure unter 0° keine Aetherschwefelsäure gebildet wird, dass aber schon bei 15° 77 pCt. derselben entstehen, ein Gehalt, der nicht überstiegen werden konnte. Schliesslich theilt Berthelot[3]) mit, dass unter Anwendung von gleichen Molekülen 59 pCt. Aetherschwefelsäure als Maximum gebildet werden. Berthelot fand für folgende beiden Mischungen:

$$1)\ H_2SO_4 + C_2H_5OH + \tfrac{1}{3} H_2O,$$
$$2)\ H_2SO_4 + C_2H_5OH + 1\tfrac{1}{3} H_2O,$$

die folgenden Grenzwerthe:

	40 Stdn.	90 Stdn.	20 Tage.	147 Tage.
1)	56,0	57,4	59,0	58,8
2)	13,2	21,2	41,2	54,8

Alkohol mit 25 pCt. Wasser gab nach Ablauf von einem Monat nur 8 pCt. Aetherschwefelsäure.

Zur Prüfung der verschiedenen Angaben habe ich einige Controlbestimmungen gemacht, die ich hier mittheilen will.

Absoluter Alkohol und reines Schwefelsäurehydrat wur-

---

1) Ann. chim. phys. (1829) **42**, 77.

2) Daselbst (1847) **19**, 227.

3) Bull. Soc. Chim. (1873) **19**, 295.

den unter Anwendung von 1 Mol. Schwefelsäure (50 Grm.) auf resp. $^{1}/_{2}$, 1, $1^{1}/_{2}$, 2, $2^{1}/_{2}$, 3 und 4 Mol. Alkohol gemengt. Die Mischung wurde $^{1}/_{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach dem Erkalten erst mit Eis und nachher mit Wasser auf 500 Cc. verdünnt, wonach diese Lösung titrirt wurde. Folgende Zahlen drücken für die oben stehenden Mischungen in Procenten den Gehalt an erzeugter Aetherschwefelsäure aus.

$^{1}/_{2}$	1	$1^{1}/_{2}$	2	$2^{1}/_{2}$	3	4
73,1	57,1	59,6	65	72	77,4	77,4

Hieraus geht hervor, dass unter Anwendung von gleichen Molekülen Alkohol und Säure 57,1 pCt. Aetherschwefelsäure gebildet werden, aber dass diese Ausbeute durch erhöhten Zusatz entweder von Alkohol oder Schwefelsäure gesteigert wird. Unter Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure ist das Maximum 77,4 pCt. erreicht.

Bei einer anderen ähnlichen Mischung von gleichen Molekülen Alkohol und Schwefelsäure wurde nach dem Neutralisiren mit Kalihydrat der Gehalt an der vollständig an Kali gebundenen Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. Hieraus berechnet sich die Menge der Aetherschwefelsäure zu 54 pCt.

Ein dritter Versuch ergab Folgendes: Die Mischung wurde nach Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von Kalihydrat neutralisirt, zur Trockne verdunstet und mit kochendem Alkohol extrahirt. Aus dem Gewichte des in Lösung übergegangenen und trocken gewogenen Salzes lässt sich berechnen, dass 52 pCt. Aetherschwefelsäure erzeugt sind.

Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen somit ganz nahe mit Hennel's und Berthelot's Resultaten überein. Millon's Angabe muss somit fehlerhaft sein, was um so wahrscheinlicher ist, als seine andere Angabe, dass 1 Aeq. Schwefelsäure weniger Aetherschwefelsäure gebe, wenn sie mit 2 Aeq. Alkohol (73—74 pCt.), als wenn sie mit nur 1 Aeq. (77 pCt.) Alkohol gemengt wird, ein Irrthum ist.

Die Angabe Millon's, dass unter 0° keine Aetherschwefelsäure gebildet werde, ist auch unrichtig. Die für

diese Behauptung sprechenden Versuche werde ich später mittheilen.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Ausbeute von Methylätherschwefelsäure unter ähnlichen Bedingungen ungefähr dieselbe ist, wie von Aethylätherschwefelsäure. Meine nach derselben Methode angestellten Versuche ergaben 59 pCt., während für Aethylätherschwefelsäure 54 pCt. gefunden wurden.

VI. Ueber Chlorsulfonsäureäthyläther und seine Einwirkung auf Alkohol.

Der in dieser Abhandlung bereits erwähnte Aether der Chlorsulfonsäure ist von verschiedenen Chemikern dargestellt worden. Kuhlmann[1]), R. Williamson[2]) und v. Purgold[3]) haben ihn als Hauptprodukt erhalten bei der Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid, M. Müller[4]) aus Aethylen und Chlorsulfonsäure, und schliesslich Behrend[5]) aus Sulfurylchlorid und Alkohol.

Ich habe die Methode Müller's als die einfachste angewendet. Aethylengas, welches vorher Natronlauge und conc. Schwefelsäure passirt hatte, wurde in Chlorsulfonsäure eingeleitet, bis diese damit gesättigt war. Danach wurde das Produkt entweder sogleich im Vacuum destillirt, oder man goss es erst in eiskaltes Wasser und reinigte das dabei abgeschiedene Oel, nachdem es mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet war, durch Destillation im Vacuum. Die Menge des erhaltenen Oels ist in beiden Fällen dieselbe, sie beträgt etwa die Hälfte des ganzen.

Der Chlorsulfonsäureäthyläther siedet bei 151—154° (corr.) unter geringer partieller Zersetzung, im Vacuum aber völlig unzersetzt. Der Aether greift äusserst heftig die

---

1) Ann. Chem. Pharm. **133**, 108.
2) Dies. Journ. **73**, 73.
3) Zeitschr. Chem. 1868, S. 669.
4) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 227.
5) Daselbst **9**, 1334.

Augen an. Nur sein Verhalten zum Alkohol werde ich hier ausführlicher behandeln.

P. Behrend[1]) hat hierüber eine Arbeit veröffentlicht, die ich etwas näher beleuchten will. Er stellte Sulfurylchlorid aus Chlorsulfonsäure dar durch Erhitzen in geschlossenen Röhren bis auf 200° und liess auf die so erhaltene Verbindung Methyl- und Aethylalkohol einwirken mit folgendem Resultate.

Bei Einwirkung von Methyl- oder Aethylalkohol (gleiche Moleküle) auf Sulfurylchlorid entstanden der Methyl- oder Aethyläther der Chlorsulfonsäure nebst Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + CH_3OH = CH_3OSO_2Cl + HCl.$$

Bei Einwirkung von einem weiteren Molekül Alkohol auf die so erhaltenen Aetherarten entstanden die reinen Sulfate nach der Gleichung:

$$CH_3OSO_2Cl + C_2H_5OH = \begin{matrix} CH_3O \\ C_2H_5O \end{matrix} SO_2 + HCl.$$

Die so erhaltenen Sulfate stimmten mit den früher erwähnten, von Mazurowska dargestellten überein. Sie wurden augenblicklich von Wasser in Aethersäure und Alkohol zersetzt.

Mazurowska's und Behrend's Untersuchungen sind aus demselben Laboratorium hervorgegangen. Allerdings nehmen sich die Resultate derselben ganz gut auf dem Papier aus, beide sind aber gleich grundfalsch, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Schon M. Müller's Angaben lauten in seiner vortrefflichen, oben citirten Untersuchung über Chlorsulfonsäureäther wörtlich wie folgt:

„Lässt man den Aether in Alkohol tropfen, so findet augenblicklich heftige Erhitzung statt: es geht lebhaft Chloräthyl fort, während Aethylschwefelsäure gebildet wird. Auch reiner Amylalkohol setzt sich damit um zu Chloräthyl und Amyloxydschwefelsäure. Dieser Versuch zeigt, dass das entweichende Chloräthyl aus dem Aether stammt.“

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 1834.

Diesen Aufsatz scheint Behrend nicht gekannt zu haben, sonst wäre wohl niemals seine Arbeit zu Tage gefördert worden.

Ich kann Müller's Angaben vollständig bestätigen und noch hinzufügen, dass bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Alkohol nicht nur die erwähnten Produkte, sondern auch etwas Chlorwasserstoff und viel Aethyläther entstehen. Für die Reaction wurde folgender Apparat angewendet. Ein Kolben, mit einem Scheidetrichter versehen, stand in Verbindung mit einem Liebig'schen Kaliapparat, womit ein mit Eis und Kochsalz abgekühlter Condensationsapparat verbunden war. Der Kolben enthielt absoluten Alkohol, und der Scheidetrichter Chlorsulfonsäureäthyläther. Der Kaliapparat war mit Wasser gefüllt. Die Mischung muss vorsichtig bewerkstelligt werden; sonst tritt durch die gewaltsame Gasentwicklung leicht eine Explosion ein. Der Chlorwasserstoff und ein Theil von dem gebildeten Aethyläther wurde in dem Kaliapparat, das Uebrige in dem Condensationsapparat verdichtet. Dieses bestand aus einem Gemenge von Chloräthyl und Aether, und siedete zwischen 12° und 38°. Der Inhalt des Kolbens nach vollzogener Mischung löste sich klar in Wasser und bestand nur aus Aetherschwefelsäure nebst etwas Schwefelsäure und Chlorwasserstoff. Die Reaction geht somit in doppelter Richtung vor sich:

1) $C_2H_5OSO_2Cl + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + C_2H_5OSO_2OH.$

2) $C_2H_5OSO_2Cl + 2\,C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HCl + C_2H_5OSO_2OH.$

Lässt man umgekehrt Alkohol in den Chlorsulfonsäureäther tropfen, so ist die Gas- und Wärmeentwicklung anfangs gering, steigert sich aber allmählich. Im Anfange entweicht hauptsächlich Chloräthyl, später Chlorwasserstoff. Aethyläther entsteht hierbei nur in geringer Menge. Nach beendeter Operation wurde Wasser zu dem Inhalte des Kolbens gesetzt, wobei ein Oel sich abschied, das sich bei näherer Untersuchung als reines Aethylsulfat herausstellte. Eine dritte Reaction hatte sich somit vollzogen, welche aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_2H_5OH + C_2H_5OSO_2Cl = (C_2H_5O)_2SO_2 + HCl.$$

Die Ausbeute an Aethylsulfat ist variabel, aber ungeachtet mehrfacher Modificirung der Versuche habe ich niemals über 20 pCt. von der berechneten Menge erhalten.

Es ist leicht zu verstehen, dass in der ersten Reaction mit Aethylalkohol im Ueberschusse kein Aethylsulfat sich gebildet hatte, da Alkohol und Aethylsulfat, wie Erlenmeyer[1]) gefunden hat, sich gegenseitig zersetzen:

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HOSO_2OC_2H_5,$$

und es kann wohl als wahrscheinlich angesehen werden, dass der bei der Reaction auftretende Aethyläther in dieser Weise entstanden ist.

Behrend hat auch die Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorsulfonsäureäthyläther untersucht, wie umgekehrt die Einwirkung von Aethylalkohol auf den Methyläther derselben Säure. In Betreff des ersten Versuchs heisst es:

„In analoger Weise ist es mir gelungen, einen gemischten Aether $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OCH_3}$ durch Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid darzustellen. Es ist dies eine schwach gelbliche, sich aber durch Erhitzen leicht dunkler färbende, völlig neutrale Flüssigkeit, die bei der Analyse nachstehende Resultate ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	25,55	25,71
H	5,96	5,71

Mit Wasser zerfällt dieser Aether augenblicklich in eine stark saure Flüssigkeit.“

Ueber den umgekehrten Versuch: die Einwirkung von Aethylalkohol auf chlorsulfonsauren Methyläther sagt er:

„Durch Einwirkung von Aethylalkohol auf dieses Methylschwefelsäurechlorid erhält man einen, dem unter I erwähnten gleich zusammengesetzten, neutralen gemischten Aether $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{OC_2H_5}$, wie folgende Analyse ergiebt:

	Gefunden.	Berechnet.
C	25,56	25,71
H	5,95	5,71

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 373.

Die nahe liegende Annahme, dass dieser Aether durch Wasser in Methylschwefelsäure und Aethylalkohol zerfallen würde, erwies sich als irrthümlich. Es zerfällt auch dieser Aether in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol, so dass wir es hier augenscheinlich nicht mit isomeren, sondern mit identischen Körpern zu thun haben."

Ich habe den ersten dieser Versuche wiederholt, der in derselben Weise abgelaufen ist, wie der früher erwähnte ähnliche. Es gingen Chlormethyl, Chlorwasserstoff und wahrscheinlich auch Methyläther fort, und die rückständige Flüssigkeit bestand hauptsächlich aus Aethylätherschwefelsäure.

Behrend hat bei seinen Versuchen ganz und gar übersehen, dass während der Reaction bedeutende Mengen organischer Substanzen weggehen (nachdem die weggehenden Gase von Salzsäure befreit waren, konnte eine beinahe continuirliche grosse Flamme damit erzeugt werden), und dass bedeutend mehr als 1 Mol. Methylalkohol erforderlich ist, um die vollständige Zersetzung des Chlorsulfonsäureäthers zu bewirken. Nichts desto weniger erhielt Behrend, wie angegeben, bei der Analyse der beiden Produkte Resultate, die mit berechneten auf $^2/_{10}$ pCt. und mit einander auf $^1/_{100}$ pCt. nahe übereinstimmen. Dies übersteigt wohl beinahe die Grenzen der Wahrscheinlichkeit, da es ja unmöglich ist, auch wenn das Produkt wirklich das wäre, was Behrend angenommen hat, Salzsäure aus einem in Wasser löslichen Körper vollständig zu entfernen, sowie es auch unmöglich ist, bei einer Reaction mit so heftiger Gasentwicklung die Menge des hinzugesetzten Alkohols so zu berechnen, dass keines von den Agentien im Ueberschusse bleibt.

Es scheint mir hiermit an den Tag gelegt, dass neutrale Sulfate mit den Eigenschaften, welche Mazurowska und Behrend ihnen zuerkennen, in Wirklichkeit nicht existiren, sondern ihren Ursprung haben in der Neigung, vorgefasste Meinungen durch Experimente bestätigt zu finden.

Wie schon erwähnt, giebt Müller folgende Reaction an:

$$C_2H_5OSO_2Cl + C_5H_{11}OH = C_2H_5Cl + C_5H_{11}OSO_2OH.$$

Die Produkte aus der Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorsulfonsäureäthyläther sowohl, wie von Aethylalkohol

auf chlorsulfonsauren Methyläther geben beide nach Behrend Aethylätherschwefelsäure, somit:

$$C_2H_5OSO_2Cl + CH_3OH = C_2H_5OSO_2OH + CH_3Cl.$$
$$CH_3OSO_2Cl + C_2H_5OH = C_2H_5OSO_2OH + CH_3Cl.$$

Hieraus scheint als Regel hervorzugehen, dass wenn ein Alkohol auf einen Aether der Chlorsulfonsäure wirkt, das Radical mit der höchsten Zahl von Kohlenatomen in dem Produkt als Aetherschwefelsäure enthalten bleibt, das mit der niedrigeren Kohlenstoffatomzahl aber mit Chlor in Verbindung tritt.

VII. Ueber eine neue Bildungsweise der Aethionsäure.

Im vorigen Abschnitte habe ich erwähnt, dass das Produkt der Einwirkung von Aethylen auf Chlorsulfonsäure nur etwa zur Hälfte aus Chlorsulfonsäureäthyläther besteht. Nachdem der Chlorsulfonsäureäther überdestillirt ist, bleibt nämlich in der Retorte bei allen Versuchen, die ich angestellt habe, ein bedeutender schwarz gefärbter Rückstand. Um zu erforschen, woraus dieser bestehe, wurde er in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die filtrirte Lösung mit Thierkohle entfärbt, worauf Alkohol zugesetzt wurde, bis ein dauernder Niederschlag entstand. Der grösste Theil des Salzes krystallisirte dann nach einiger Zeit in kleinen weissen nierenförmigen Krystallmassen. Diese wurden in Wasser wieder gelöst, mit Alkohol gefällt, und diese Operation so lange wiederholt, bis das Produkt chlorfrei war, wonach das Salz über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde. Die Resultate der Analysen sowohl, als die Eigenschaft der Lösung des Salzes, beim Kochen durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt getrübt zu werden, und schliesslich vollständig in schwefelsauren Baryt und Isäthionsäure überzugehen, zeigte, dass es äthionsaurer Baryt war.

1) 0,533 Grm. gaben 0,357 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,505 Grm. gaben 0,640 Grm. $BaSO_4$ (Schwefelbest.).
3) 0,4205 Grm. gaben 0,114 Grm. CO_2 und 0,062 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
Ba	137	39,14	39,38
$O_{7\frac{1}{2}}$	120	34,30	—
S_2	64	18,29	17,40
C_2	24	6,85	7,39
H_5	5	1,42	1,63
	350	100,00	

Der Berechnung ist die von Marchand angegebene Formel $C_2H_4\langle{}^{O\,SO_2\,O}_{SO_2\,O}\rangle Ba + \frac{1}{2}$ aq. zu Grunde gelegt. Die Resultate der Analyse passen aber eben so gut auf ein wasserfreies Salz.

Das Rohmaterial für die Darstellung des Chlorsulfonsäureäthers enthält somit in ziemlich grossen Mengen ein Nebenprodukt, aus welchem ohne grosse Mühe reine äthionsaure Salze dargestellt werden können. Auch für die Darstellung der Isäthionsäure ist diese Methode der bisher gebräuchlichen aus Alkohol oder Aether und Schwefelsäure weit vorzuziehen.

Es erhebt sich nun die Frage, wie diese Aethionsäure entstanden ist.

Sowohl Müller[1]), wie v. Purgold[2]) haben wahrgenommen, dass bei Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid neben dem Chlorsulfonsäureäthyläther ein in Wasser löslicher Körper entsteht, welcher mit Wasser verdünnt, gekocht und mit kohlensaurem Barium neutralisirt, nach Müller isäthionsaures Barium, nach v. Purgold ein Gemenge von diesem Salz und chloräthylsulfonsaurem Barium giebt. Dieselben Resultate wurden erhalten bei Sättigung von chlorsulfonsaurem Aethyläther mit Schwefelsäureanhydrid. Hieraus schliesst Müller, dass der chlorsulfonsaure Aethyläther das primäre Produkt ist, v. Purgold glaubt aber, dass dabei die isomeren Verbindungen $C_2H_5O\,SO_2\,Cl$, $C_2H_4Cl\,SO_2\,OH$ und $C_2H_4OH\,SO_2\,Cl$ gleichzeitig entstehen. v. Purgold's Annahme, namentlich dass Isäthionsäure oder

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 227.

[2]) Daselbst 6, 502.

dessen Chlorid bei dieser Reaction direct entstehen soll, kann bestimmt nicht richtig sein, da Isäthionsäure mit Schwefelsäureanhydrid Aethionsäure bilden muss. Keiner von Beiden kam auf den Gedanken, dass die Isäthionsäure durch Zersetzung der in erster Hand gebildeten Aethionsäure entstanden sei. Dass aber dies wirklich der Fall ist, liegt auf der Hand. Man hat somit die folgenden Reactionen:

$$1)\quad C_2H_5Cl + SO_3 = C_2H_5OSO_2Cl,$$

$$2)\quad C_2H_5OSO_2Cl + SO_3 = C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2OH}{OSO_2Cl};$$

dazu kommt nach v. Purgold die Reaction:

$$C_2H_5Cl + SO_3 = C_2H_4ClSO_2OH.$$

Die Annahme liegt nahe, dass die bei der Einwirkung von Aethylen auf Chlorsulfonsäure entstandene Aethionsäure eigentlich durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den zuerst gebildeten Aether dieser Säure entstanden ist, wie folgende Gleichung versinnlicht:

$$C_2H_5OSO_2Cl + HOSO_2Cl = C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2OH}{OSO_2Cl} + HCl.$$

Directe Versuche zeigten nun, dass der Chlorsulfonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur wenig von der Chlorsulfonsäure angegriffen wird, dass aber nach Einwirkung bei 100° das Produkt grösstentheils in Wasser löslich war, und dass die Lösung Aethionsäure enthielt.

Es ist demnach wohl richtig, anzunehmen, dass sowohl bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloräthyl, wie von Aethylen auf Chlorsulfonsäure erst Chlorsulfonsäureäthyläther entsteht, der durch Ueberschuss von Anhydrid oder Chlorsulfonsäure gänzlich oder theilweise in Aethionsäure übergehen kann.

VIII. Ueber Aethylsulfat.

Wie bekannt, stellte Wetherill[1]) in Liebig's Laboratorium durch Einleiten der Dämpfe von Schwefelsäure-

---

1) Ann. Chem. Pharm. **66**, 117.

anhydrid in Aether oder Alkohol einen Aether mit folgenden Eigenschaften dar.

Bei vorsichtiger Destillation desselben gingen bei einer Temperatur von 110—120° Oeltropfen über, aber beim Erhöhen der Temperatur bis zu 130°—140° trat vollständige Zersetzung ein. Das geringe Destillat, welches erhalten wurde, hatte dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das undestillirbare Oel. Beide gaben bei der Analyse die für das Aethylsulfat berechneten Werthe. Beim Kochen mit Wasser löste sich der Aether schnell auf, und die so erhaltene Lösung enthielt ausser Alkohol und Schwefelsäure drei Säuren, nämlich kleine Mengen von Methionsäure nebst Aethylätherschwefelsäure und Isäthionsäure, die beiden letzteren zu gleichen Theilen. Wie bekannt, wurde der Aether als das neutrale Sulfat der Schwefelsäure betrachtet.

Erlenmeyer[1]) hat die Versuche Wetherill's wiederholt und fand 6,47 pCt. Isäthionsäure, aus welchem Umstande er schliesst, dass dieser Aether ein Gemenge von Aethylsulfat und isäthionsaurem Aethyläther sei. Erlenmeyer zeigte auch, dass bei der Einwirkung dieses Aethers auf Alkohol Aethyloxyd entstehe.

Baumstark erhielt, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf Alkohol und Aether ein Oel mit ähnlichen Eigenschaften, wie die Aether Wetherill's.

Die neutralen Sulfate von Orlowsky-Mazurowska und von Behrend habe ich schon ausführlich behandelt und deren Angaben widerlegt.

Schliesslich hat neulich laut einer Correspondenzmittheilung in den Berliner Berichten aus Petersburg Stempnewsky[2]) aus Silbersulfat und Jodäthyl einen Aether dargestellt, der in seinen Eigenschaften „durchaus von denjenigen des von Fräulein Mazurowska bereiteten Esters verschieden ist". Mehr enthält die Mittheilung nicht.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **162**, 382.
2) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 514.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass Aethylsulfat ein höchst unvollständig gekannter Körper ist.

Ich werde hier die Darstellung und Eigenschaften des reinen Aethylsulfats besprechen und zugleich eine vergleichende Untersuchung anstellen zwischen dem reinen Aethylsulfat, Wetherill's Verbindung und dem seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts gekannten sogenannten schweren Weinöl.

Ich habe schon erwähnt, dass bei Einwirkung von Alkohol auf Chlorsulfonsäureäther unter anderen Produkten Aethylsulfat entsteht nach der Reaction:

$$C_2H_5OSO_2Cl + C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2SO_2 + HCl.$$

Aus der Mischung kann das Sulfat mit Wasser als Oel gefällt werden, welches, in üblicher Weise getrocknet, durch Destillation im Vacuum rein erhalten wird.

Auch kann es durch vorsichtige Destillation von wasserfreier Aetherschwefelsäure im Vacuum bei etwa 140° gewonnen werden. Die Ausbeute ist hier aber gering, was auf folgenden Umständen beruht. Die Aethylätherschwefelsäure wird in Aethylsulfat und Schwefelsäure dissociirt, bei einer unter dem Siedepunkt des Aethylsulfats liegenden Temperatur. Wie später gezeigt wird, fängt diese Dissociation schon bei 100° an. Bei einer Temperatur von 140° muss sie daher weit fortgeschritten, wenn nicht ganz vollständig sein. Das Aethylsulfat siedet aber unter gewöhnlichem Luftdruck erst bei 208°. Weit unter dieser Temperatur wird das Aethylsulfat von der gleichfalls gebildeten Schwefelsäure iu schweflige Säure und humusähnliche Substanzen zersetzt.

Das Aethylsulfat kann noch auf eine dritte Weise dargestellt werden. Wird ein Gemenge von gleichen Molekülen absolutem Alkohol und Schwefelsäure nach dem Erkalten erst mit Eis und darauf mit Wasser verdünnt und die so erhaltene Flüssigkeit mit Chloroform extrahirt, so nimmt dieses das Aethylsulfat aus der Lösung auf. Aus einer Mischung von 400 Grm. Alkohol und einem entsprechenden Gewicht Schwefelsäure wurden durch eine solche Extraction 25 Grm. reines Aethylsulfat gewonnen, nach Siedepunkt und übrigen

Eigenschaften den früher erwähnten völlig ähnlich. Dies zeigt, dass schon bei der Temperatur, welche beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure entsteht, die gebildete Aethersäure zum kleinen Theil in Aethylsulfat und Schwefelsäure dissociirt wird.

Ich habe auch die Einwirkung von Silbersulfat auf Aethyljodid untersucht. Beide wurden in berechneten Mengen und in völlig trocknem Zustande zugleich mit etwas Alkohol und wasserfreiem Aether in Röhren eingeschlossen, um sodann 3 Stunden auf 150° erhitzt zu werden. Dabei setzen sich die Substanzen völlig quantitativ um nach der Gleichung: $Ag_2SO_4 + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2SO_4 + 2AgJ$. Das auf diese Weise gewonnene Aethylsulfat stimmt in Siedepunkt, spec. Gew. und übrigen Eigenschaften völlig mit dem vorher beschriebenen überein.

Aethylsulfat ist in seinen Eigenschaften dem Methylsulfat sehr ähnlich. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von sehr angenehmem, etwas an Pfeffermünze erinnerndem Geruch, welches unter gewöhnlichem Luftdruck bei 208° (Quecksilbersäule ganz in Dampf) unter geringer partieller Zersetzung siedet. Im Vacuum destillirt es unzersetzt bis auf den letzten Tropfen über. Spec. Gew. bei 19° 1,1837. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,387 Grm. gaben 0,440 Grm. CO_2 und 0,231 Grm. H_2O.
0,321 Grm. gaben 0,480 Grm. $BaSO_4$.

		Berechnet.	Erhalten.
C_4	48	31,17	31,01
H_{10}	10	6,49	6,63
S	32	20,78	20,53
O_4	64	41,56	—
	154	100,00	

Das Gasvolumgewicht ist durch den folgenden Versuch nach Hofmann's Methode ermittelt:

Barometer	759,5 Mm.
Gewicht der Substanz	46,7 Mgrm.
Temperatur des Dampfes	184°
Volum des Dampfes	100,8 Ccm.
Tension, berechnet aus dem Barometerstande der erwärmten und nicht erwärmten Quecksilbersäule	87,3 Mm.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte zu 75,3, während der Formel $C_4H_{10}SO_4$ 77 entspricht. Die Differenz dürfte nicht ganz von Beobachtungsfehlern, sondern zum Theil von geringer Zersetzung der vergasten Substanz herrühren, was daraus hervorgeht, dass die Tension der Substanz nach dem Versuche 2 Mm. grösser, als vor dem Versuche war.

Ist das Aethylsulfat längere Zeit mit Wasser in Berührung, so nimmt dieses eine saure Reaction an, doch geht die Zersetzung äusserst langsam vor sich. Ein paar Tropfen können damit Monate lang in Berührung sein, ohne dass deren Volum merkbar vermindert wird. Beim Kochen mit Wasser wird es je nach der Menge in kürzerer oder längerer Zeit zersetzt, aber die Einwirkung ist viel langsamer, als bei dem entsprechenden Methyläther. Die Zersetzung äussert sich zuerst in der Bildung von Alkohol und Aetherschwefelsäure, die ihrerseits, wie bekannt, in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt wird.

Mit Alkohol setzt sich der Aether beim Erwärmen in Aethyläther und Aethylätherschwefelsäure um nach der Gleichung:

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + C_2H_5OH = C_2H_5OSO_2OH + (C_2H_5)_2O.$$

Ich habe auch Wetherill's Aethylsulfat durch Einleiten von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid in Aether dargestellt. Bei der Destillation verhielt es sich, wie Wetherill angegeben hat. Nur ein sehr geringer Theil destillirte über, das Uebrige wurde zersetzt. Nach der Zersetzung des Oels durch längeres Kochen mit Wasser wurden 12 pCt. Isäthionsäure gefunden. Aus dem ersten Versuche scheint hervorzugehen, dass das Oel nur zum kleinen Theil aus Aethylsulfat bestand, aus dem letzten, dass das Sulfat den grössten Theil ausmachte. Ein anderer Theil des Oels wurde daher einer Destillation im Vacuum unterworfen, wobei es sich zeigte, dass es bis auf etwa $^1/_8$ überging, und dass das Destillat alle Eigenschaften des Aethylsulfats hatte. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wurde unmittelbar, nachdem das Aethylsulfat überdestillirt war, zersetzt. Die Erklärung, dass so wenig bei gewöhnlicher Temperatur überdestillirt, ist somit darin zu suchen, dass der in dem Oel

enthaltene Aether der Isäthionsäure schon unter der Siedetemperatur des Sulfats zersetzt wird, und die dabei entstehenden Produkte auf das Sulfat selbst zerlegend einwirken.

Ich will schliesslich erwähnen, dass die Ausbeute an Aethylsulfat nach Wetherill's Methode, wenn wasser- und alkoholfreier Aether stets in grossem Ueberschusse angewendet wird, so gross ist, dass dies zur Annahme berechtigt, Aethylsulfat sei das primäre Produkt der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether.

Im vorigen und im Anfange dieses Jahrhunderts stellte man den gewönnlichen Aether durch Erhitzen von starkem Spiritus und Vitriolöl dar. Die Operation wurde in einer Retorte vorgenommen, welche im Sandbade erhitzt wurde. Was zuerst überging, wurde besonders aufgefangen und Aether genannt. Dann wurde die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt, wobei ein aus drei Schichten bestehendes Destillat resultirte, von welchen die oberste und unterste eine ölartige Beschaffenheit hatten und Oleum vitrioli dulce genannt wurden.[1])

Diese Nebenprodukte der Aetherbereitung, auch bei trockner Destillation der ätherschwefelsauren Salze entstehend, waren zu wiederholten Malen Gegenstand umfassender Untersuchungen von Hennel, Dumas und Boullay, Serullas, Marchand und Liebig. Hier mag nur in aller Kürze erwähnt werden, dass man aus dem Rohprodukt, welches später schweres Weinöl genannt wurde, durch Einwirkung von Alkalien oder Behandeln mit siedendem Wasser zwei neue Körper isolirte, einen flüssigen, genannt Aetherol, und einen festen, Aetherin. Diese sind vielfach in der Literatur und von den damaligen Gelehrten mit dem schweren Weinöl verwechselt worden. Sie sind zusammen auch leichtes Weinöl genannt. Sie haben nach Hennel's, Serullas' und Marchand's Analysen die procentische Zusammensetzung des Aethylens. Das schwere Weinöl selbst wurde nach Berzelius und Liebig, Hennel's Analysen zufolge, als

---

[1]) Vergl. Malouin, Chimie Medicinale, Paris 1755.

schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol: $(C_2H_5O)_2SO_2 + C_4H_8SO_3$ angesehen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass das schwere Weinöl hauptsächlich aus Aethylsulfat besteht. Ich habe es durch trockne Destillation von ätherschwefelsaurem Kali allein oder mit gebranntem Kalk dargestellt, wobei freilich nur sehr kleine Mengen eines Oels erhalten wurden, welches, durch Destillation im Vacuum gereinigt, sich als reines Aethylsulfat herausstellte. Das Aetherol oder Aetherin ist offenbar ein ganz zufälliger Bestandtheil davon. Erlenmeyer giebt auch an, dass das durch Erhitzen eines Aethergemisches erhaltene schwere Weinöl sich meistens beim Zersetzen mit Wasser klar löste und somit kein leichtes Weinöl enthielt.

IX. Ueber Gerhardt's Parathionsäure.

Gerhardt hat in seinem Traité de Chimie organique einer mit der Aetherschwefelsäure isomeren Säure erwähnt. Er sagt, dass eine Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt beim Kochen sauer werde und schwefelsauren Baryt absetze. Wenn dieser abfiltrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt gesättigt wird, so wird die Lösung nachher beim Sieden nicht zersetzt. Er schliesst hieraus das Vorhandensein von zwei isomeren Aethersäuren, von welchen er die eine Parathionsäure nennt.

Die Identität dieser beiden Säuren sucht Erlenmeyer[1]) nachzuweisen, indem er zeigt, dass eine erhitzte und nachher neutralisirte Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt beim Kochen zersetzt wird, und zwar um so mehr, je stärker die Lösung concentrirt war.

Dass eine Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt, sowie im Allgemeinen Lösungen von Salzen dieser Säure in concentrirtem Zustande auch ohne Erwärmen langsam zersetzt werden, ist allen denen ein bekanntes Factum, welche krystallisirte Salze dieser Säure hergestellt haben, die Lö-

1) Ann. Chem. Pharm. 162, 382.

sungen mögen nun vorher gekocht werden oder nicht. Eine solche absolute Zersetzbarkeit hat auch Gerhardt sicherlich nicht gemeint.

Aber es giebt eine andere Zersetzung, die leicht wahrgenommen werden kann. Nach vorsichtigem Verdünnen einer Mischung von gleichen Molekülen Alkohol und Schwefelsäure, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Erwärmen der so erhaltenen Lösung setzt sich schon vor 100° ein ganz bedeutender Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab. Wird die Lösung nun neutralisirt und filtrirt, so entsteht bei erneuerter Erwärmung dieser Niederschlag nicht. Ich glaube, dass dieses Gerhardt zur Annahme einer isomeren Säure veranlasst hat, aber es kann gleichwohl in einer Verunreinigung des Salzes mit einem anderen Körper seinen Grund haben, und die bereits erwähnte Beobachtung, dass das Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure eine kleine Menge von Aethylsulfat enthält, erklärt vollständig die genannte Eigenschaft des ätherschwefelsauren Baryts, beim Erwärmen schwefelsauren Baryt auszuscheiden. Beim Erwärmen zersetzt sich nämlich das Aethylsulfat mit Wasser, wobei schliesslich Schwefelsäure gebildet wird.

Hieraus geht klar hervor, dass Gerhardt's Parathionsäure nicht existirt.

Erlenmeyer[1]) giebt als wahrscheinliche Ursache des

---

[1]) In Erlenmeyer's Aufsatz kommt eine analytische Angabe von Dr. Janke vor, über die Bestimmung des Wassergehalts von krystallisirtem ätherschwefelsaurem Baryt. Es heisst daselbst ohne Weiteres:

„2,4614 Grm. dieses Salzes verloren über Schwefelsäure 0,208 Grm. Wasser = 8,45 %; für einen Gehalt von 2 Mol. berechnen sich 8,51 %."

Ich will hierzu nur bemerken, dass der Wassergehalt des Barytsalzes eben die Achillesferse der hervorragendsten Chemiker gewesen ist bei allen Versuchen, die Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure zu bestimmen. Nach Aufwendung von vieler Mühe stellte es sich heraus, dass es unmöglich war, das Salz unzersetzt in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Mir ist es auch nicht gelungen, das Salz wasserfrei rein zu erhalten, weder durch Erwärmen, noch durch Trocknen im

Zersetzens einer Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt Folgendes an:

„Ich halte es für möglich, dass durch die Einwirkung des Wassers der äthylschwefelsaure Baryt in erster Linie nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$\begin{matrix} C_2H_5SO_4 \\ C_2H_5SO_4 \end{matrix} Ba + \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5SO_4H + \\ C_2H_5SO_4BaOH \end{matrix}.$$

Die freie Aethylschwefelsäure zerfällt dann ziemlich leicht unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Alkohol und Schwefelsäure. Es kann freilich auch sein, dass das Salz $C_2H_5SO_4BaOH$ geradeauf in Alkohol und schwefelsauren Baryt zerfällt.“

Erlenmeyer nimmt mit anderen Worten an, dass das neutrale Sulfat primär in basisches Salz und freie Säure zersetzt werde. Mir scheint dieses aber eine gesuchte und jeden Grundes entbehrende Erklärung zu sein. So viel ich weiss, kann die Chemie kein einziges wirklich basisches Barytsalz aufweisen. Die Fähigkeit, basische Salze zu bilden, kommt bekanntlich nur schwachen Basen zu. Wie wollte Erlenmeyer z. B. die Zersetzung des Natronsalzes erklären? Auch dieses Salz wird nämlich in concentrirter Lösung etwas zersetzt. Ein basisches Natronsalz mit einer so starken Säure, wie die Aetherschwefelsäure, wäre eine noch grössere Ungereimtheit.

Die wahrscheinlichste und einfachste Annahme ist wohl ohne Zweifel die, dass das Salz primär in Aethylsulfat und schwefelsauren Baryt zersetzt werde. Die Säure selbst ist ja einer solchen Zersetzung leicht unterworfen.

Folgendes ist eine kurze Zusammenstellung der allgemeinen Resultate, welche sich aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Untersuchungen ergeben:

Exsiccator. Es bildet sich dabei schwefelsaurer Baryt, freie Schwefelsäure und Alkohol oder Aether. Wäre dieses nun nach Dr. Janke völlig irrig, so sollte man wenigstens erwarten, die Fehler der Vorgänger erwähnt zu finden.

Die Untersuchungen von Baumstark und Orlowsky-Mazurowska über die Einwirkung der einsäurigen Alkohole auf die Chlorsulfonsäure sind nicht richtig, sei es aus dem Grunde, dass die angewendete Säure keine Chlorsulfonsäure war, oder dass die Deutung der erhaltenen Resultate falsch ist.

Methyl- und Aethylalkohol reagiren auf Chlorsulfonsäure hauptsächlich nach der Gleichung: $ROH + HOSO_2Cl = ROSO_2OH + HCl$. Ausserdem bilden sich, je nach den Verhältnissen, verschiedene Mengen von Aetherarten der Chlorsulfonsäure. Die so gewonnenen wasserfreien Aethersäuren sind ölartige Flüssigkeiten, welche in Aether löslich sind, welche Eigenschaft jedoch durch Zusatz von Wasser in Folge molecularer Aufnahme von Wasser verloren geht.

Die neutralen Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols entstehen durch Dissociation der entsprechenden sauren Sulfate in freie Schwefelsäure und neutrales Sulfat. — Aethylsulfat entsteht auch durch Vereinigung von Aether und Schwefelsäureanhydrid, ferner durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorsulfonsäureäthyläther, und von Silbersulfat auf Jodäthyl bei 150°. Die so dargestellten Sulfate sind wasserhelle, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Aethylsulfat siedet bei 208°, Methylsulfat bei 187°, beide unter theilweiser Zersetzung, im Vacuum aber völlig unverändert. Durch die Einwirkung von Wasser oder Alkohol bei höheren Temperaturen werden sie wieder in saure Sulfate zersetzt, unter gleichzeitiger Entstehung von Alkohol oder Aether.

Dumas' Methylsulfat, Wetherill's Aethylsulfat und das schwere Weinöl sind mehr oder weniger verunreinigte neutrale Sulfate.

Beim Vermischen von Methyl- oder Aethylalkohol mit Schwefelsäurehydrat werden unter Anwendung gleicher Moleküle 57—59 pCt. Aethersäure gebildet. Diese Ausbeute wird aber erhöht durch weiteren Zusatz entweder von Alkohol oder von Schwefelsäure. Unter Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure ist das Maximum, 77,4

pCt., erreicht. Nebenbei entstehen kleine Mengen neutrales Sulfat.

Gerhardt's Parathionsäure existirt nicht; seine Beobachtung ist durch einen Gehalt des ätherschwefelsauren Baryts an neutralem Aethylsulfat veranlasst.

Durch Einwirkung von Aethylengas auf Chlorsulfonsäure entstehen gleichzeitig der Aethyläther dieser Säure und Aethionsäure.

Behrend's Angaben über die Einwirkung von Alkoholen auf Chlorsulfonsäureäther sind nicht richtig. Diese Substanzen reagiren, je nach den Verhältnissen, nach folgenden Gleichungen auf einander:

1) $C_2H_5OSO_2Cl + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + C_2H_5OSO_2OH.$

2) $C_2H_5OSO_2Cl + 2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + HCl + C_2H_5OSO_2OH.$

3) $C_2H_5OSO_2Cl + C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2SO_2 + HCl.$

Dabei ist zu bemerken, dass der Aethyläther auch entstanden sein kann durch Einwirkung von Alkohol auf das Aethylsulfat. Enthält der Alkohol und der Chlorsulfonsäureäther verschiedene Alkoholradicale, so findet sich in dem Produkte der Alkohol mit der höchsten Zahl von Kohlenatomen als Aethersäure, der mit der niedrigsten wird in Chlorid umgewandelt.

Die Ursache der Zersetzung von ätherschwefelsauren Salzen im feuchten Zustande liegt wahrscheinlich darin, dass diese, ähnlich wie die freien Aethersäuren, zuerst in neutrale Sulfate des Metalls und des Alkoholradicals zerfallen.

Lund, März 1879.

Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Selenate und Chromate einiger Metalle der Magnesiumreihe;

von

H. Schröder.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

A. Einleitende Bemerkungen.

§ 1. In Bezug auf das Volumgesetz, Condensationsgesetz und Sterengesetz muss ich auf frühere Abhandlungen verweisen. Ich will hier nur ein Beispiel zur Erläuterung geben, und wähle als solches das Manganoxydul. Für MnO ist das Atomgewicht m = 71; theilt man dieses durch das beobachtete specifische Gewicht s = 5,145, so erhält man sein Volum v = 13,8. Im Oxydul waltet das Volummaass oder die Stere des Mangans = $\overline{5,52}$. Für das Volummolekül sind so viele Atome zu nehmen, als nöthig sind, damit sich die Volume aller Elemente der Verbindung in ganzen Steren ausdrücken lassen. Nimmt man 2 Atome Manganoxydul, so ist das Volum 2 × 13,8 durch die Manganstere $\overline{5,52}$ ohne Rest theilbar. Das Volummolekül des Manganoxyduls ist:

$$\overline{Mn}_2^3 O_2^2 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times \underline{13,8} \text{ w. beob.}$$

Damit ist also ausgedrückt, dass im Manganoxydul, wenn das Atomgewicht in Grammen gegeben ist, 2 Atome Mangan den Raum von 3 × 5,52, und 2 Atome Sauerstoff den Raum von 2 × 5,52 Cubikcentimetern einnehmen. Die ganze Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elements giebt die Anzahl der Atome, die ganze Zahl rechts oben die Anzahl der Steren an. Der Strich über dem Mn zeigt an, dass es das Mangan ist, welches im Oxydul die Stere oder das Volummaass bestimmt.

§ 2. In einer Reihe von Abhandlungen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft habe ich nach-

gewiesen, dass die Stere des Bleis und des Kaliums nahe $= \overline{6,0}$, des Bariums und Strontiums nahe $= \overline{5,85}$, des Ammoniums und Thalliums $= \overline{5,75}$, des Natriums und Lithiums $= \overline{5,90}$ ist, u. s. w., und es ergaben sich beispielsweise die Volummoleküle:

Schwerspath	$= \overline{Ba_1^4} S_1^2 O_4^3$	$= 9 \times \overline{5,8}$	$= \underline{52,2}$	w. beob.
Coelestin	$= \overline{Sr_1^3} S_1^2 O_4^3$	$= 8 \times \overline{5,8}$	$= \underline{46,4}$	„ „
Anglesit	$= \overline{Pb_1^3} S_1^2 O_4^3$	$= 8 \times \overline{6,0}$	$= \underline{48,0}$	„ „
Kaliumsulfat	$= \overline{K_2^6} S_1^2 O_4^3$	$= 11 \times \overline{5,95}$	$= \underline{65,5}$ bis $11 \times \overline{6,0}$ $= \underline{66,0}$	w. beob.
Ammoniumsulfat	$= \overline{Am_2^8} S_1^2 O_4^3$	$= 13 \times \overline{5,75}$	$= \underline{74,75}$	w. beob.
Thalliumsulfat	$= \overline{Tl_2^8} S_1^2 O_4^3$	$= 13 \times \overline{5,75}$	$= \underline{74,75}$	„ „
Kaliumselenat	$= \overline{K_2^6} Se_1^3 O_4^3$	$= 12 \times \overline{6,0}$	$= \underline{72,0}$	„ „
Kaliumchromat	$= \overline{K_2^6} Cr_1^3 O_4^3$	$= 12 \times \overline{5,95}$	$= \underline{71,4}$ bis $12 \times 6,0$ $= \underline{72,0}$	w. beob.
Ammoniumselenat	$= \overline{Am_2^8} Se_1^3 O_4^3$	$= 14 \times \overline{5,75}$	$= \underline{80,5}$	w. beob.
Ammoniumchromat	$= \overline{Am_2^8} Cr_1^3 O_4^3$	$= 14 \times \overline{5,75}$	$= \underline{80,5}$	„ „
Natriumsulfat	$= \overline{Na_2^4} S_1^2 O_4^3$	$= 9 \times \overline{5,9}$	$= \underline{53,1}$	„ „
Natriumselenat	$= \overline{Na_2^4} Se_1^3 O_4^3$	$= 10 \times \overline{5,9}$	$= \underline{59,0}$	„ „
Natriumchromat	$= \overline{Na_2^4} Cr_1^3 O_4^3$	$= 10 \times \overline{5,9}$	$= \underline{59,0}$	„ „

u. s. w.

§ 3. Für die Metalle der Magnesiumreihe, und zwar für Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu und Mn habe ich in Wiedemann's Annalen N. F. 4, in den Sitzungsberichten der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München von 1877 und in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft an verschiedenen Körpergruppen die Stere $\overline{5,52}$ nachgewiesen. Es ist nun von hohem Interesse, sich zu überzeugen, dass den Sulfaten, Selenaten und Chromaten der Metalle der Magnesiumreihe eben so regelmässig die Stere dieser Metalle zu Grunde liegt, wie den Sulfaten, Selenaten und Chromaten der Bleireihe die Stere der Metalle der Bleireihe.

Für fremde Beobachtungen führe ich nur die aus ihnen sich ergebenden Molecularvolume an, und stelle zunächst die Beobachtungen für die Selenate mit $6 H_2O$ zusammen, so weit Pettersson'sche Beobachtungen vorliegen. Petters-

son hat für die Doppelselenate mit $6H_2O$ nachgewiesen, dass ihre Volume reine Summen der Volume von K_2SeO_4, Am_2SeO_4 u. s. w. und von $RSeO_4 . 6H_2O$ sind, wenn R = Fe, Co, Ni, Mg, Zn, Cu, Mn ist. Er zieht hieraus mit Recht den Schluss, dass die Doppelselenate und -Sulfate nicht als eigentlich chemische Verbindungen, sondern nur als moleculare Krystallanlagerungen aufzufassen seien.

B. Selenate und Doppelselenate und Chromate mit $6H_2O$. Ihre Volume sind Summen der Volume ihrer Componenten.

§ 4. Ich berücksichtige hier nur die Kalium- und Ammonium-Doppelselenate. Für K_2SeO_4 ist beobachtet v = 71,8 Pettersson, v = 72,4 Topsoe. Für Am_2SeO_4 ist beobachtet v = 81,5 Pettersson, v = 82,8 Topsoe.

Für Kaliumdoppelselenate mit $6H_2O$ ist beobachtet:

1) $K_2CoSe_2O_8 . 6H_2O$; v = 208,8 bis 209,8; i. M. v = 209,4 Pettersson, v = 211,3 Topsoe.

2) $K_2CuSe_2O_8 . 6H_2O$; v = 211,0 Pettersson; v = 211,9 Topsoe.

Für das Mg- und Zn-Doppelsalz hat Topsoe beobachtet v = 212,2 und v = 211,6.

Diese Doppelselenate von Kalium mit Kobalt, Kupfer, Magnesium und Zink sind offenbar isoster. Topsoe's Volume für die Selenate sind fast alle etwas zu gross, wie schon Petersson bemerkt hat.

Für $K_2SeO_4 . RSeO_4 . 6H_2O$ hat Pettersson hiernach im Mittel beobachtet: v = 210,2.

Für $RSeO_4 . 6H_2O$ ist direct beobachtet:

3) $CoSeO_4 . 6H_2O$; v = 137,2 bis 138,0; i. M. v = 137,7 Pettersson; v = 142,3 Topsoe.

4) $MgSeO_4 . 6H_2O$; v = 140,5 Pettersson; v = 142,7 Topsoe (monoklin.).

Zieht man nun von dem Volum von

$$\begin{array}{lll} & K_2SeO_4 . RSeO_4 . 6H_2O & = 210{,}2 \text{ P.} \\ \text{ab} & K_2SeO_4 & = 71{,}8 \text{ P.,} \\ \hline \text{so ergiebt sich} & RSeO_4 . 6H_2O & = 138{,}4. \end{array}$$

Es ist dies offenbar der nämliche Werth, welcher für $RSeO_4 . 6H_2O$ direct beobachtet ist (3 und 4).

§ 5. Für Ammoniumdoppelselenate ist beobachtet:

1) $Am_2CoSe_2O_8 . 6H_2O$; $v = 217{,}4$ bis $219{,}6$; i. M. $v = 218{,}8$ Pettersson; $v = 221{,}1$ Topsoe.

2) $Am_2CuSe_2O_8 . 6H_2O$; $v = 219{,}8$ Pettersson; $v = 222{,}2$ Topsoe.

Damit isoster ist auch das Doppelchromat.

3) $Am_2MgCr_2O_8 . 6H_2O$; $v = 215{,}1$ bis $218{,}8$ Miss. Abbot.

Schon vor Jahren habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die entsprechenden Selenate und Chromate in der Regel isoster sind. Zieht man von

$$\begin{array}{lll} & Am_2RSe_2O_8 . 6H_2O & = 219{,}3 \text{ i. M. P.} \\ \text{ab} & Am_2SeO_4 & = 81{,}5 \text{ P.,} \\ \hline \text{so ergiebt sich} & RSeO_4 . 6H_2O & = 137{,}8. \end{array}$$

Es ist dies der nämliche Werth, welcher sich indirect aus den Kaliumdoppelsalzen, und welcher sich direct ergeben hat: $v = 138$ etwa.

§ 6. Für die entsprechenden Nickelverbindungen ist beobachtet:

1) $K_2NiSe_2O_8 . 6H_2O$; $v = 205{,}2$ bis $206{,}2$; i. M. $v = 205{,}6$ Pettersson; $v = 209{,}2$ Topsoe.

2) $Am_2NiSe_2O_8 . 6H_2O$; $v = 214{,}4$ bis $215{,}0$; i. M. $v = 214{,}6$ Pettersson; $v = 219{,}5$ Topsoe.

Sucht man nun hier, ebenso wie in § 4 und 5, die Differenz, so ergiebt sich:

$$\begin{array}{ll} K_2SeO_4 + NiSeO_4 . 6H_2O & = 205{,}6 \text{ P.} \\ K_2SeO_4 & = 71{,}8 \text{ P.} \\ \hline NiSeO_4 . 6H_2O & = 133{,}8 \end{array}$$

$$Am_2SeO_4 + NiSeO_4 . 6H_2O = 214{,}6 \text{ P.}$$
$$Am_2SeO_4 = 81{,}5 \text{ P.}$$
$$NiSeO_4 . 6H_2O = 133{,}1$$

Direct beobachtet:

3) $NiSeO_4 . 6H_2O$: v = 132,5 bis 133,1; i. M. v = 132,8 Petersson.

Auch dieses direct gemessene und die beiden indirect erhaltenen Volume sind offenbar identisch, und es ist daher

$$NiSeO_4 . 6H_2O = 132{,}5 \text{ bis } 133{,}8 \text{ P.}$$

Diese hier mitgetheilten Beobachtungen und einige entsprechende Doppelsalze von Rb, Tl und Cs sind es, welche Pettersson veranlasst haben, die Doppelsalze nur als Volumsummen, als moleculare Krystallanlagerungen zu betrachten.

C. Sulfate und Doppelsulfate mit $6H_2O$ und $4H_2O$. Ihre Volume sind Summen der Volume ihrer Componenten.

§ 7. Schon seit 1873 mit dem Studium der Vitriole und Doppelsulfate beschäftigt, war es mir von grossem Interesse, ob sich die Pettersson'sche Auffassung für die Doppelsalze auch bei meinen Volumen für die Doppelsulfate bestätigen würde. Sind meine Messungen schon in meinen 1873 veröffentlichten „Dichtigkeitsmessungen“ mitgetheilt, so füge ich dies durch das Zeichen (D. M.) bei.

Für Kaliumsulfat habe ich beobachtet: v = 65,5; für Ammoniumsulfat an einem reinen Präparate v = 74,8.

Für Kaliumdoppelsulfate ist beobachtet:

1) $K_2MgS_2O_8 . 6H_2O$: m = 402. Ein eigenes Präparat gab in Krystallen: s = 2,036 Schröder; v = 197,5; gepulvert s = 2,048 Schröder; v = 196,6. Ein Präparat von Brigel gab s = 2,040 Schröder; v = 197,1 (D. M.). Ferner beobachtet: v = 195,8 Joule und Playfair.

2) $K_2ZnS_2O_8 . 6H_2O$; m = 443. Ein Präparat von Delffs ergab gepulvert s = 2,235 Schröder; v = 198,2. Ein eigenes Präparat gab gepulvert s = 2,249 Schröder;

v = 197,0 (D. M.). Ein älteres Weltzien'sches Präparat in dichten Krystallen s = 2,240 Schröder; v = 197,8. Ferner beob.: v = 197,8 Joule und Playfair.

3) $K_2CoS_2O_8 . 6H_2O$; v = 197,6 Pettersson.

4) $K_2CuS_2O_8 . 6H_2O$; m = 441,4. Ein Präparat von Delffs gab s = 2,224 Schröder; v = 198,5 (D. M.). Ferner beob.: v = 198,7 Pettersson.

5) $K_2FeS_2O_8 . 6H_2O$; m = 434. Schiff fand v = 198,3.

Die Kaliumdoppelsulfate von Mg, Zn, Co, Cu und Fe sind unzweifelhaft völlig isoster, und es ergiebt sich im Mittel aus meinen und Pettersson's Beobachtungen:

$$
\begin{array}{lrl}
K_2SO_4 + RSO_4 . 6H_2O & = 197,7 & \text{S. u. P.} \\
K_2SO_4 & = 65,5 & \text{S.} \\
\hline
RSO_4 . 6H_2O & = 132,2 &
\end{array}
$$

§ 8. Für die entsprechenden Ammoniumdoppelsalze ist beobachtet:

1) $Am_2MgS_2O_8 . 6H_2O$; m = 360. Ein eigenes Präparat gab gepulvert s = 1,727 Schröder; v = 208,5. Ein Präparat von Becker gab gep. s = 1,723 Schröder; v = 208,9. Ferner beob.: v = 209,7 Joule und Playfair; v = 204,4 Buignet.

2) $Am_2ZnS_2O_8 . 6H_2O$; m = 401. Ein Weltzien-sches Präparat gab in dichten Krystallen s = 1,921 Schröder; v = 208,7; gep. s = 1,919 Schröder; v = 209,0. Ein Präparat von Becker gab gepulvert s = 1,925 Schröder; v = 208,3.

3) $Am_2CoS_2O_8 . 6H_2O$; m = 395. Ein Präparat von Becker gab gep. s = 1,893 Schröder; v = 208,7; ferner beob.: v = 207,2 Pettersson.

4) $Am_2CuS_2O_8 . 6H_2O$; v = 207,4 Pettersson.

5) $Am_2FeS_2O_8 . 6H_2O$; m = 392. Ein älteres Karlsruher Präparat gab i. M. s = 1,886 Schröder; m = 207,9.

Auch diese Ammoniumdoppelsalze von Mg, Zn, Co, Cu, Fe sind völlig isoster. Meine Messungen geben für $Am_2RS_2O_8 . 6H_2O$ i. M. v = 208,6; Pettersson's Messungen geben v = 207,3. Zieht man das Volum des Ammoniumsulfats ab, so erhält man:

$$Am_2SO_4 + RSO_4 . 6H_2O = 208{,}6 \text{ S.} = 207{,}3 \text{ P.}$$
$$Am_2SO_4 = 74{,}8 \text{ S.} = 74{,}6 \text{ P.}$$
$$RSO_4 . 6H_2O = 133{,}8 \text{ S.} = 132{,}7 \text{ P.}$$

Es ist dies unzweifelhaft der nämliche Werth, welcher sich für $RSO_4 . 6H_2O$ aus den Kaliumdoppelsalzen § 7 ergeben hat; und es ist daher auf indirectem Wege für $RSO_4 . 6H_2O$ gefunden v = 132,2 bis 133,8. Der wahre Werth liegt wohl der unteren Grenze näher als der oberen.

Der Unterschied der aus meinen und aus Pettersson's Beobachtungen sich ergebenden und der theoretischen Volume ist ein so geringer, dass er völlig in den Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler liegt. Meine Beobachtungen bestätigen also entschieden die Ansicht Pettersson's, dass die Doppelsulfate nur moleculare Krystallanlagerungen von zweierlei verschiedenen Sulfaten sind.

Schon hier muss ich darauf aufmerksam machen, dass das auf indirectem Wege für $RSO_4 . 6H_2O$ gefundene Volum v = 132,2 bis 133,8, wo R = Mg, Zn, Co, Cu, Fe ist, völlig übereinstimmt mit dem aus Pettersson's Bestimmungen direct und indirect abgeleiteten Volum v = 132,5 bis 133,8 für $NiSeO_4 . 6H_2O$ (§ 6).

§ 9. Auch bei den Sulfaten sind für die Nickelsalze kleinere Volume beobachtet, als für die Salze von Mg, Zn, Fe, Co und Cu; und zwar:

1) $K_2NiS_2O_8 . 6H_2O$; m = 437. Ein Weltzien'sches Präparat gab gep. s = 2,231 bis 2,212; v = 195,9 bis 197,5 Schröder.

2) $Am_2NiS_2O_8 . 6H_2O$; m = 395. Ein Weltzien'sches Präparat gab s = 1,922 Schröder; v = 205,5. Ein Präparat von Becker gab s = 1,921 Schröder; v = 205,6. Es ergab Hrn. Becker bei der Analyse die richtige Zusammensetzung.

Hieraus ergiebt sich:

$$K_2SO_4 + NiSO_4 . 6H_2O = 195{,}9 \text{ S.}$$
$$K_2SO_4 = 65{,}5 \text{ S.}$$
$$NiSO_4 . 6H_2O = 130{,}4$$

$$\begin{array}{lll} Am_2SO_4 + NiSO_4 . 6H_2O & = & 205{,}5 \text{ S.} \\ Am_2SO_4 & = & 74{,}8 \text{ S.} \\ \hline NiSO_4 . 6H_2O & = & 130{,}7 \end{array}$$

Beide Werthe stimmen überein und bestätigen die Thatsache, dass die Doppelsulfate reine Summen der Volume von zweierlei Salzen sind.

3) Für $NiSO_4 . 6H_2O$, monoklin, hat Topsoe bestimmt v = 128,7. Es ist wohl der nämliche Werth, welcher sich indirect aus meinen Messungen ergiebt. Im Mittel aus der directen und indirecten Messung wäre $NiSO_4 . 6H_2O$ monoklin = 129,6.

4) Für $NiSO_4 . 6H_2O$, tetragonal hat Topsoe bestimmt v = 126,7.

Die Nickelsulfate bedürfen immerhin noch einer gründlichen Revision.

§ 10. Das Kaliummangansulfat hat nur 4 Atome Wasser.

1) $K_2MnS_2O_8 . 4H_2O$; m = 394. Ein Weltzien'sches Präparat, schön krystallisirt, gab gepulvert s = 2,313 Schröder; v = 170,3.

Hieraus ergiebt sich:

$$\begin{array}{lll} K_2SO_4 + MnSO_4 . 4H_2O & = & 170{,}3 \text{ S.} \\ K_2SO_4 & = & 65{,}5 \text{ S.} \\ \hline MnSO_4 . 4H_2O & = & 104{,}8 \end{array}$$

2) Für $MnSO_4 . 4H_2O$, rhombisch, ist von Kopp direct beobachtet v = 106,6, was wohl den gleichen Werth vorstellt.

3) Für $MnSO_4 . 4H_2O$, monoklin, hat Topsoe beobachtet v = 98,6.

§ 11. Das Ammoniummangansulfat hat 6 Atome Wasser.

1) $Am_2MnSO_4 . 6H_2O$; m = 391. Ein Weltzien'sches Präparat gab gepulv. s = 1,823 Schröder; v = 214,5. Ein neueres von Becker gab s = 1,827 Schröder; v = 214,0.

Hieraus folgt:

$$\begin{array}{ll} Am_2SO_4 + MnSO_4.6H_2O & = 214,0\ S. \\ Am_2SO_4 & = \ \ 74,8\ S. \\ \hline MnSO_4.6H_2O & = 139,2 \end{array}$$

Für $RSeO_4.6H_2O$ war § 4 und 5 beobachtet direct v = 137,7 bis 140,5 Pettersson; indirect v = 137,8 bis 138,4 Pettersson. Ich glaube hieraus schliessen zu müssen, dass $MnSO_4.6H_2O$ und $RSeO_4.6H_2O$, wo R = Fe, Co, Cu, Mg, Zn ist, völlig isoster sind.

D. Sulfate, Selenate und Chromate mit $7H_2O$.

§ 12. Für die Vitriole mit $7H_2O$ ist direct beobachtet:

1) $NiSO_4.7H_2O$; v = 143,7 Pettersson.

Aber der Nickelvitriol scheint in verschiedenen Zuständen vorzukommen; denn es ist auch beobachtet:

2) $NiSO_4.7H_2O$, rhombisch, v = 138,0 Kopp; v = 138,0 Joule und Playfair. Der Nickelvitriol erfordert noch ein specielleres Studium.

3) $CoSO_4.7H_2O$; m = 281. Monoklin, dem Eisenvitriol isomorph. Ein Präparat von Hensgen gab in dichten Krystallen s = 1,958 Schröder; v = 143,5. Pettersson fand v = 143,1 bis 143,5.

Nickel- und Kobaltvitriol sind daher nach Pettersson's Messungen isoster.

4) $FeSO_4.7H_2O$; m = 278. Ein Präparat von Hensgen gab in dichten Krystallen s = 1,897 Schröder; v = 146,6. Ferner beob. v = 147,3 Joule und Playfair; v = 146,2 Buignet.

5) $ZnSO_4.7H_2O$; m = 287, rhombisch. Reiner Zinkvitriol, den ich Lothar Meyer verdankte, gab s = 1,955 bis 1,953 Schröder, v = 146,9 bis 147,0. Ferner beob. v = 148,7 Joule und Playfair; v = 146,7 Buignet.

6) $MgSO_4.7H_2O$; m = 246. Mit Zinkvitriol isomorphes Bittersalz. Es gab s = 1,680 Schröder; v = 146,4 (D. M.). Ein anderes Präparat gab gepulvert s = 1,675 Schröder; v = 146,9. Ferner beobachtet v = 145,5 bis 146,1 Pettersson; v = 147,0 Kopp; v = 146,2 Joule und Playfair; v = 146,9 Buignet, v = 146,0 Schiff.

Für die 3 Vitriole $FeSO_4 . 7H_2O$, $ZnSO_4 . 7H_2O$ und $MgSO_4 . 7H_2O$ ist daher sehr vielfach übereinstimmend beobachtet v = 146 bis 147.

§ 13. Ich reihe noch an das mit dem Bittersalz isomorphe Chromat.

7) $MgCrO_4 . 7H_2O$; v = 151,0 Miss Abbot; v = 152,0 Bödeker. Ihm sind offenbar isoster das Co- und Fe-Selenat, für welche Topsoe beobachtet hat v = 153,7 und v = 156,5. Doch sind die Topsoe'schen Volume wieder zu gross.

E. Sulfate und Selenate mit $5H_2O$.

§ 14. Für die Selenate mit $5H_2O$, dem Kupfervitriol triklin isomorph ist beobachtet:

1) $CuSeO_4 . 5H_2O$; v = 115,7 Pettersson; v = 115,8 Topsoe.

2) $CoSeO_4 . 5H_2O$; v = 116,2 Topsoe.

3) $ZnSeO_4 . 5H_2O$; v = 115,9 Topsoe.

Diese Verbindungen sind isoster.

§ 15. Das isomorphe Manganselenat hat ein grösseres Volum:

4) $MnSeO_4 . 5H_2O$; v = 120,5 bis 120,7 Pettersson; v = 123,4 Topsoe.

§ 16. Es reihen sich die isomorphen Sulfate an:

5) $CuSO_4 . 5H_2O$; m = 249,4. Kupfervitriol. Ein Präparat gab s = 2,277 bis 2,296 Schröder; v = 108,7 bis 109,6; ein anderes gab in völlig dichten Krystallen s = 2,263 Schröder; v = 110,2. Ferner beob. v = 109,1 Filhol; v = 109,7 Kopp; v = 109,9 Joule und Playfair; v = 108,9 Pettersson; v = 110,9 Favre und Valson; v = 110,4 Schiff.

Auch hier ist das Volum des Mangansalzes grösser.

6) $MnSO_4 . 5H_2O$; v = 114,4 bis 114,8 Pettersson; v = 115,3 Kopp.

Wieder ist das Mangansulfat mit dem R-Selenat isoster, wo R = Mg, Zn, Cu, wie sich dies analog schon § 11 für $MnSO_4 . 6H_2O$ und $RSeO_4 . 6H_2O$ ergeben hat.

F. Doppelchromate und Selenate mit $2H_2O$. Ihre Volume sind Summen der Volume ihrer Componenten.

§ 17. Auch die Doppelchromate und Selenate mit $2H_2O$, triklin, erweisen sich als reine Volumsummen ihrer Componenten, und daher als moleculare Krystallanlagerungen im festen Zustande.

1) $K_2MgCr_2O_8 . 2H_2O$; m = 370. Ein Präparat von Poselger gab s = 2,608 bis 2,592 Schröder; v = 141,9 bis 142,8 (D. M.); v = 141,9 bis 143,2 Miss Abbot in Clarke's Laboratorium.

Damit völlig isoster ist ohne Zweifel das entsprechende Zinkselenat:

2) $K_2ZnSe_2O_8 . 2H_2O$; v = 144,9 Topsoe, wohl wieder ein etwas zu grosses Volum.

Hieraus ergiebt sich:

$K_2CrO_4 . RCrO_4 . 2H_2O$	=	142,0 bis 143,0 S. u. A.
K_2CrO_4	=	71,4 „ 71,4 S.
$RCrO_4 . 2H_2O$	=	70,6 bis 71,9,

wo R = Mg oder Zn ist.

3) $K_2MnSe_2O_8 . 2H_2O$; v = 148,2 Topsoe. Zieht man ab K_2SeO_4 = 71,8 Pettersson, so ergiebt sich $MnSeO_4 . 2H_2O$ = 76,4.

4) Für $MnSeO_4 . 2H_2O$ hat Pettersson direct bestimmt v = 77,7 bis 78,0. Topsoe aber v = 79,3. Beide Werthe sind offenbar gleich zu erachten mit dem indirect erhaltenen Werthe.

G. Die Volume der gewässerten Sulfate, Selenate und Chromate der Metalle Mg, Zn, Fe, Co, Ni und Mn sind Multipla der Stere 5,52 dieser Metalle.

§ 18. In Wiedemann's Annalen, N. F. 4, 444 bis 460 habe ich nachgewiesen, dass die Volummoleküle der Metalle der Magnesiumreihe zu betrachten sind als:

$\overline{Fe_4{}^5} = \overline{Co_4{}^5} = \overline{Ni_4{}^5} = \overline{Cu_4{}^5} = \overline{Mn_4{}^5} = 5 \times \overline{5{,}52} = 27{,}6 = 4 \times \underline{6{,}9}$ w. beob.
$\overline{Zn_3{}^5} = 5 \times \overline{5{,}52} = 27{,}6 = 3 \times \underline{9{,}2}$ w. beob.
$\overline{Mg_2{}^5} = 5 \times \overline{5{,}52} = 27{,}6 = 2 \times \underline{13{,}8}$ w. beob.

und in Volummoleküle der Manganoxyde als:

Mangansuperoxyd $= \overline{Mn_4{}^5}O_3{}^8 = 13 \times \overline{5{,}52} = 71{,}76 = 4 \times \underline{17{,}94}$ w. b.
Manganoxydul $= \overline{Mn_2{}^3}O_2{}^2 = 5 \times \overline{5{,}52} = 27{,}6 = 2 \times \underline{13{,}8}$ „ „
Braunit $= \overline{Mn_2{}^3}O_3{}^3 = 6 \times \overline{5{,}52} = \underline{33{,}12}$ w. beob.
Hausmannit $= \overline{Mn_6{}^9}O_8{}^8 = 17 \times \overline{5{,}52} = 93{,}82 = 2 \times \underline{46{,}91}$ w. b.
Ebenso:
Eisenglanz $= \overline{Fe_4{}^5}O_6{}^6 = 11 \times \overline{5{,}52} = 60{,}72 = 2 \times \underline{30{,}36}$ genau, w. beob.
Kupferoxydul $= \overline{Cu_4{}^5}O_2{}^4 = 9 \times \overline{5{,}52} = 49{,}68 = 2 \times \underline{24{,}84}$ w. b.
Kupferoxyd $= \overline{Cu_4{}^5}O_4{}^4 = 9 \times \overline{5{,}52} = 49{,}68 = 4 \times \underline{12{,}42}$ „ „
Magnesia (Periklas) $= \overline{Mg_1{}^1}O_1{}^1 = 2 \times \overline{5{,}52} = \underline{11{,}04}$ w. beob.
u. s. w.

Ich führe diese Beispiele an als Belege, wie häufig sich die Stere $\overline{5{,}52}$ dieser Metalle nach dem Sterengesetz auf die mitverbundenen Elemente überträgt.

§ 19. Es ist nun eine sehr merkwürdige Thatsache, dass die § 4 bis 17 direct und indirect beobachteten Volume der wasserhaltigen Selenate, Chromate und Sulfate der Metalle der Magnesiumreihe sich, soweit die Beobachtungen für genau gelten können, fast alle auch genau als reine Multipla der Stere $\overline{5{,}52}$ erweisen. Die nachfolgende Zusammenstellung wird dies deutlich machen.

1. $RCrO_4 . 2H_2O = 13 \times \overline{5{,}52} = \underline{71{,}8}$; beob. 70,6 bis 71,9 (§ 17). R = Mg, Zn.
2. $MnSeO_4 . 2H_2O = 14 \times \overline{5{,}52} = \underline{77{,}28}$; beob. 76,4 bis 78,0 (§ 17). Direct und indirect.
3. $MnSO_4 . 4H_2O = 19 \times \overline{5{,}52} = \underline{104{,}88}$; beob. indirect v = 104,8 S. (§ 10.)
4. $CuSO_4 . 5H_2O = 20 \times \overline{5{,}52} = \underline{110{,}04}$; beob. 108,7 bis 110,9 (§ 16).
5. $MnSO_4 . 5H_2O = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92}$; beob. 115,3 bis 114,4 (§ 16).
6. $RSeO_4 . 5H_2O = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92}$; beob. 115,0 bis 116,2 (§ 14). R = Co, Cu, Zn.
7. $MnSeO_4 . 5H_2O = 22 \times \overline{5{,}52} = \underline{121{,}44}$; beob. 120,6 P. bis 123,4 T. (§ 15.)
8. $NiSO_4 . 6H_2O$; tetrag. $= 23 \times \overline{5{,}52} = \underline{126{,}96}$; beob. 126,7 T. (§ 9).

9. $RSO_4 . 6H_2O = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}$. Indirect beob. = 132,2 bis 133,8 (§ 8). R = Co, Fe, Cu, Mg, Zn.

10. $NiSeO_4 . 6H_2O = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}$. Direct u. indirect beob. 132,5 bis 133,8 P. (§ 6).

11. $MnSO_4 . 6H_2O = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$. Indir. beob. 139,2 S. (§ 11).

12. $RSeO_4 . 6H_2O = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$. Direct u. indirect beob. 137,2 bis 138,8 P. (§ 4).

13. $NiSO_4 . 7H_2O = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$. Dir. beob. 138,0 (§ 12).

14. $NiSO_4 . 7H_2O = 26 \times \overline{5,52} = \underline{143,52}$. Dir. beob. 143,7 P. (§ 12).

15. $CoSO_4 . 7H_2O = 26 \times \overline{5,52} = \underline{143,52}$. Dir. beob. 143,1 bis 143,5 P. u. S. (§ 12).

Hier liegen nun 15 wasserhaltige Verbindungen einer und derselben Gruppe vor, welche sich alle um so genauer ihrem Volum nach als reine Multipla der Radicalstere $\overline{5,52}$ erweisen, je genauer und sicherer die Beobachtungen gemacht sind. Wäre das Sterengesetz nicht durch zahlreiche andere Verbindungsgruppen schon festgestellt, so wäre diese Gruppe geeignet, zu seiner Entdeckung zu führen.

§ 20. Nur drei von den in den Paragraphen 4—17 ermittelten Volumen erscheinen nicht unmittelbar als solche Multipla, wohl aber, wenn sie verdoppelt werden, und zwar:

16. $Ni_2S_2O_8 . 12H_2O = 47 \times \overline{5,52} = 259,44 = 2 \times \underline{129,72}$; beob. direct = 128,7, indirect = 130,4; i. M. beob. 129,6 (§ 9).

17. $R_2S_2O_8 . 14H_2O = 53 \times \overline{5,52} = 292,56 = 2 \times \underline{146,28}$ w. beob. (§ 12). R = Fe, Mg, Zn.

18. $R_2Cr_2O_8 . 14H_2O = R_2Se_2O_8 . 14H_2O = 55 \times \overline{5,52} = 363,60 = 2 \times \underline{151,80}$; beob. 151,0 bis 152,0 (§ 13). R = Co, Mg.

H. Das Volum des Selenats und Chromats ist um eine Stere grösser, als das Volum des entsprechenden Sulfats.

§ 21. Die mitgetheilten Volume lassen nun sofort noch einige andere sehr merkwürdige Regelmässigkeiten erkennen.

Stellt man die Sulfate mit den entsprechenden Selenaten oder Chromaten zusammen, so ergiebt sich:

1. $\begin{cases} RSeO_4 . 6H_2O = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0} \text{ (12).} \\ RSO_4 . 6H_2O = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48} \text{ (9).} \end{cases}$

2. $\begin{cases} RSeO_4 . 5H_2O & = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92} \ (6). \\ RSO_4 . 5H_2O & = 20 \times \overline{5{,}52} = \underline{110{,}04} \ (4). \end{cases}$

3. $\begin{cases} MnSeO_4 . 5H_2O & = 22 \times \overline{5{,}52} = \underline{121{,}44} \ (7). \\ MnSO_4 . 5H_2O & = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92} \ (5). \end{cases}$

4. $\begin{cases} RSeO_4 . 7H_2O = RCrO_4 . 7H_2O & = 27{,}5 \times \overline{5{,}52} = \underline{151{,}80} \ (18). \\ RSO_4 . 7H_2O & = 26{,}5 \times \overline{5{,}52} = \underline{146{,}28} \ (17). \end{cases}$

Stets ist das Selenat oder Chromat um eine Stere grösser, als das entsprechende Sulfat. Da nun auch die Selenate und Chromate, verglichen mit den entsprechenden Sulfaten der Metalle der Bleireihe (§ 2), das nämliche Verhältniss ergeben, so ist daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit zu entnehmen, dass die Säureelemente in den Verbindungen mit Metallen der Magnesiumreihe die nämliche Volumconstitution haben, wie in den Verbindungen mit Metallen der Bleireihe. Für letztere aber ist diese ermittelt als $S_1{}^2 O_4{}^3$; $Se_1{}^3 O_4{}^3$ und $Cr_1{}^3 O_4{}^3$. Ebenso werden sie also auch in den obigen 18 Verbindungen enthalten sein.

I. Das Volum der Manganverbindung ist um eine Stere grösser, als das Volum der entsprechenden Verbindung von R = Mg, Zn, Fe, Co, Cu.

§ 22. Eine weitere sehr lehrreiche Thatsache ist die folgende. Die Radicale Mg, Zn, Fe, Co, Cu sind in den genannten Verbindungen isoster; nur im Sulfat mit $7 H_2O$ scheint Co mit Ni, nicht mit Mg, Zn, Fe von gleicher Condensation. Das Mangan aber ist in allen diesen Verbindungen um eine Stere grösser als R = Mg, Zn, Fe, Cu, Co. Man hat in der That:

1. $\begin{cases} MnSeO_4 . 2H_2O & = 14 \times \overline{5{,}52} = \underline{77{,}28} \ (2). \\ MgCrO_4 . 2H_2O & = 13 \times \overline{5{,}52} = \underline{71{,}8} \ (1). \end{cases}$

2. $\begin{cases} MnSO_4 . 5H_2O & = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92} \ (5). \\ CuSO_4 . 5H_2O & = 20 \times \overline{5{,}52} = \underline{110{,}04} \ (4). \end{cases}$

3. $\begin{cases} MnSO_4 . 6H_2O & = 25 \times \overline{5{,}52} = \underline{138{,}0} \ (11). \\ RSO_4 . 6H_2O & = 24 \times \overline{5{,}52} = \underline{132{,}48} \ (9). \end{cases}$

Die gleiche Beziehung spricht sich mit Rücksicht auf § 21 auch darin aus, dass die Mangansulfate den entprechenden Radicalselenaten von Co, Cu, Mg, Zn isoster sind:

$$4. \begin{cases} Mn\,SO_4 . 5\,H_2O = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92}\ (5). \\ R\,Se\,O_4 . 5\,H_2O = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92}\ (6). \end{cases}$$

$$5. \begin{cases} Mn\,SO_4 . 6\,H_2O = 25 \times \overline{5{,}52} = \underline{138{,}0}\ (11). \\ R\,Se\,O_4 . 6\,H_2O = 25 \times \overline{5{,}52} = \underline{138{,}0}\ (12). \end{cases}$$

Wenn aber Mn — R stets und constant einer Stere gleich ist, so geht hieraus mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass sowohl das Mangan, als auch das Radical = Fe, Co, Cu, Mg, Zn in allen diesen Verbindungen resp. die nämliche Condensation haben.

K. Das Volum der Nickelverbindung ist um eine halbe oder auch ganze Stere kleiner, als das Volum der entsprechenden Verbindung von R = Mg, Zn, Fe, Co und Cu.

§ 23. Das Nickel ist in seinen Sulfaten dimorph. Aber in isomorphen Verbindungen scheint es um eine halbe Stere weniger zu enthalten als R = Fe, Co, Cu, Mg, Zn; nur im Sulfat mit $7\,H_2O$ scheint nach Pettersson's Messung Vol. Co = Vol. Ni. In der That hat man:

$$1. \begin{cases} RSO_4 . 6\,H_2O = 24 \times \overline{5{,}52} = \underline{132{,}48}\ (9). \\ NiSO_4 . 6\,H_2O = 23{,}5 \times \overline{5{,}52} = \underline{129{,}72}\ (16). \end{cases}$$

$$2. \begin{cases} R\,SO_4 . 7\,H_2O = 26{,}5 \times \overline{5{,}52} = \underline{146{,}28}\ (17). \\ Ni\,SO_4 . 7\,H_2O = 26 \times \overline{5{,}52} = \underline{143{,}52}\ (14). \end{cases}$$

Auch in den von Topsoe beobachteten Selenaten und Doppelselenaten, deren Volume zwar fast alle absolut etwas zu gross sind, ist doch die Differenz entsprechender R- und Ni-Verbindungen = 2 bis 3, also eine halbe Stere.

Das Nickel scheint daher, sofern es mit R = Fe, Co, Zn, Mg oder Cu isomorph ist, in obigen Verbindungen ebenso wie das Mangan und Radical = Fe, Co, Mg, Zn, Cu in der Regel mit constanter Condensation enthalten.

Doch gilt dies nicht für das Selenat mit $6\,H_2O$, welches sich nach Pettersson's Beobachtungen von dem entsprechenden R-Selenat um eine ganze Stere unterscheidet:

$$\begin{cases} R\,Se\,O_4 . 6\,H_2O = 25 \times \overline{5{,}52} = \underline{138{,}0}\ (12). \\ NiSeO_4 . 6\,H_2O = 24 \times \overline{5{,}52} = \underline{132{,}48}\ (10). \end{cases}$$

Es ist ein eingehenderes Studium der Nickelverbindungen erforderlich.

L. In den Sulfaten mit $4H_2O$ ist das 2. Doppelatom Wasser als $H_4{}^4O_2{}^2$ enthalten. In den Sulfaten und Selenaten mit $6\,H_2O$ ist das 2. und 3. Doppelatom Wasser als $H_4{}^4O_2{}^2$ enthalten.

§ 24. Weil nach § 21 die entsprechenden Selenate und Sulfate um eine Stere differiren, und weil $Mn\,Se\,O_4 . 2\,H_2O = 14 \times \overline{5{,}52} = \underline{77{,}28}$ (2) ist, so berechnet sich mit Sicherheit das nicht beobachtete $MnSO_4 . 2H_2O = 13 \times \overline{5{,}52} = \underline{71{,}8}$; und weil nach § 22 das Mangan in allen erwähnten Verbindungen, und nach § 21 auch SO_4 mit unveränderlicher Condensation sich in denselben befindet, so kommt die Differenz der Volume verschiedener Mangansalze und Radicalsalze unter einander lediglich auf Rechnung des Wassergehalts. Nun hat man:

$$1. \begin{cases} Mn\,SO_4 . 4\,H_2O = 19 \times \overline{5{,}52} = \underline{104{,}88}\ (3). \\ Mn\,SO_4 . 2\,H_2O = 13 \times \overline{5{,}52} = \underline{71{,}8},\ \text{w. oben berechnet.} \end{cases}$$

$$\text{Also}\ \ 2\,H_2O = \ 6 \times \overline{5{,}52} = \underline{33{,}12} = H_4{}^4\,O_2{}^2,$$

d. h. in dem zu den 2 ersten Atomen hinzutretenden Wasser nimmt jedes Elementaratom den Raum einer Stere ein. Dieses merkwürdige Resultat bestätigt sich sofort in völlig gleicher Weise durch die Relationen:

$$2. \begin{cases} MnSO_4 . 6\,H_2O = 25 \times \overline{5{,}52} = \underline{138{,}0}\ (11). \\ MnSO_4 . 4\,H_2O = 19 \times \overline{5{,}52} = \underline{104{,}88}\ (3). \end{cases}$$

$$\text{Also}\ \ 2\,H_2O = \ 6 \times \overline{5{,}52} = \underline{33{,}12} = H_4{}^4\,O_2{}^2.$$

$$3. \begin{cases} R\,Se\,O_4 . 6\,H_2O = 25 \times \overline{5{,}52} = \underline{138{,}0}\ (12). \\ R\,Cr\,O_4 . 2\,H_2O = 13 \times \overline{5{,}52} = \ \underline{71{,}8}\ (1). \end{cases}$$

$$\text{Also}\ \ 4\,H_2O = 12 \times \overline{5{,}52} = \ \underline{66{,}2} = H_8{}^8\,O_4{}^4.$$

In dem Mangansulfat und Radicalsulfat und Selenat und Chromat mit $6 H_2O$ nehmen also $4 H_2O$ den Raum von 12 Steren, entsprechend $H_8{}^8 O_4{}^4 = 12 \times \overline{5{,}52} = \underline{66{,}24}$ ein.

Analoges stellt sich für viele andere gewässerte Salze heraus.

M. Das erste Doppelatom Wasser hat das Volum $H_4{}^3 O_2{}^2$. Wahrscheinliche Volumconstitution der Sulfate, Selenate und Chromate mit 2, 4 und 6 Atomen H_2O.

§ 25. Es handelt sich jetzt noch darum, die Condensation auch der zwei ersten Atome Wasser aufzufinden, und ebenso die Condensation von Mn und R. Hierzu führt nun mit einiger Wahrscheinlichkeit die nachfolgende Erwägung.

Da nach § 21 die Complexion von SO_4 die Volumconstitution $S_1{}^2 O_4{}^3$ hat, so wäre, wenn man alles Wasser als $H_2{}^2 O_1{}^1$ annehmen wollte, die Volumconstitution von $MnSO_4 . 6 H_2O$ ausgedrückt durch $\overline{Mn_1{}^2} S_1{}^2 O_4{}^3 . H_{12}{}^{12} O_6{}^6 = 25$ Steren. Das mit dem Mangansalz isomorphe $R Se O_4 . 6 H_2O$ muss nach § 21 enthalten $Se_1{}^3 O_4{}^3$, und das Wasser ebenso, wie das Mangansalz, weil es mit ihm isomorph ist. Es wäre daher $\overline{R_1{}^1} Se_1{}^3 O_4{}^3 . H_{12}{}^{12} O_6{}^6 = 25$ Steren (12). Aber das mit demselben isomorphe Nickelselenat $= Ni Se O_4 . 6 H_2O$ (10) hat nur 24 Steren, und es bliebe daher für das Volum des Nickels nichts übrig, was keinen Sinn hat. Die Annahme, dass auch die beiden ersten Wasseratome $= H_4{}^4 O_2{}^2$ seien, ist daher unstatthaft. Es folgt hieraus vielmehr, dass das erste Doppelatom Wasser in condensirtem Zustande, und wahrscheinlich als normales Hydratwasser $= H_4{}^3 O_2{}^2$ vorhanden ist. Hiernach ergeben sich dann für die bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten Sulfate, Selenate und Chromate mit einer geraden Anzahl von Wasseratomen die Volummoleküle:

1. $\overline{Mg_1{}^2} Cr_1{}^3 O_4{}^3 . H_4{}^3 O_2{}^2 = 13 \times \overline{5{,}52} = \underline{71{,}8}$ (1).
2. $\overline{Mn_1{}^3} Se_1{}^3 O_4{}^3 . H_4{}^3 O_2{}^2 = 14 \times \overline{5{,}52} = \underline{77{,}28}$ (2).

3. $\overline{Mn_1{}^3}\,S_1{}^2\,O_4{}^3 . H_4{}^3\,O_2{}^2 . H_4{}^4\,O_2{}^2 = 19 \times \overline{5,52} = \underline{104,88}$ (3).

4. $\overline{R_1{}^2}\,S_1{}^2\,O_4{}^3 . H_4{}^3\,O_2{}^2 . H_8{}^8\,O_4{}^4 = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}$ (9).

5. $\overline{Ni_1{}^1}\,Se_1{}^3 O_4{}^3 . H_4{}^3\,O_2{}^2 . H_8{}^8\,O_4{}^4 = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}$ (10).

6. $\overline{Mn_1{}^3}\,S_1{}^2\,O_4{}^3 . H_4{}^3\,O_2{}^2 . H_8{}^8\,O_4{}^4 = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$ (11).

7. $\overline{R_1{}^2}\,Se_1{}^3\,O_4{}^3 . H_4{}^3\,O_2{}^2 . H_8{}^8\,O_4{}^4 = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$ (12).

§ 26. Bei vorstehender Auffassung der Volumconstitution der Vitriole ergiebt sich eine einfache Beziehung der Condensation der Metalle zu derjenigen, welche ihnen in ihren Oxyden zukommt.

Das Nickeloxydul ist beobachtet als $\overline{Ni_1{}^1 O_1{}^1} = 2 \times \overline{5,52} = \underline{11,04}$; es wäre als solches im $Ni\,Se\,O_4 . 6\,H_2O$ (10) enthalten.

Die geglühte Magnesia und der Periklas haben die Volumconstitution $\overline{Mg_1{}^1}\,O_1{}^1 = 2 \times \overline{5,52} = \underline{11,04}$. Das Magnesium hätte daher im Sulfat, Selenat und Chromat das doppelte Volum, welches ihm im Oxyd zukommt.

Das Manganoxydul ist $= \overline{Mn_2{}^3}\,O_2{}^2 = 5 \times \overline{5,52} = 27,6 = 2 \times \underline{13,8}$.

Auch das Mangan wäre daher im Sulfat und Selenat in den doppelten Raum ausgedehnt, wie im Oxydul.

§ 27. Die vorstehende Auffassung der Volumconstitution des Krystallwassers entspricht auch im Allgemeinen den von Thomsen (dies. Journ. [2] Bd. 18) mitgetheilten Wärmetönungen der einzelnen Wassermoleküle.

Für das $K_2\,Mn\,S_2\,O_8 . 4\,H_2O$ hat Thomsen nachgewiesen, dass die Wärmetönung bei Aufnahme der beiden ersten Moleküle, die ich als $H_4{}^3\,O_2{}^2$ darstelle, bedeutend grösser ist, als die Wärmetönung bei Aufnahme der beiden folgenden Moleküle, die ich als $H_4{}^4\,O_2{}^2$ auffasse.

Für die Salze mit $6\,H_2O$ verdienen nach Thomsen die Resultate, welche das Kaliumkupfersalz gegeben hat (l. c. S. 34), besondere Beachtung, weil sie die allgemeinen Phänomene in weit reinerer Form zeigen, als das Kalium-Zink- und Kalium-Magnesiumsalz. Es unterliegt nach Thomsen keinem Zweifel, dass die Wärmetönung der beiden ersten

Moleküle viel beträchtlicher ist, als diejenige der 4 folgenden, und ebenso, dass diejenige der 4 letzten Wassermoleküle gleich gross ist. Die letzteren haben sich mir hiermit übereinstimmend als $H_8{}^8 O_4{}^4$, die beiden ersten Atome als $H_4{}^3 O_2{}^2$ ergeben.

Da Thomsen anerkennt, dass die Constitution der Salze mit 3, 5 und 7 Mol. H_2O eine andere ist, als diejenige der Salze mit 2, 4 und 6 Mol. H_2O, so folgt schon hieraus, dass sich obige Regelmässigkeiten nur klar herausstellen können, wenn die Wassermoleküle paarweise entweichen.

Dass das stärker condensirte Wasser $H_4{}^3 O_2{}^2$, indem es sich mit dem Salz verbindet, eine grössere Wärmetönung geben müsse, als das minder condensirte $H_4{}^4 O_2{}^2$, liegt auf der Hand.

N. Wahrscheinliche Volumconstitution der Sulfate und Selenate mit $5 H_2O$ und mit $7 H_2O$.

§ 28. In den Vitriolen und Selenaten mit $5 H_2O$ sind Co, Cu und Zn isoster, und Mangan ist um eine Stere grösser. Diese Beziehungen stimmen völlig überein mit denjenigen der Vitriole und Selenate mit $6 H_2O$. Es ist hierdurch mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss gerechtfertigt, dass die Radicalsulfate und Selenate in den Verbindungen mit $5 H_2O$ die nämliche Volumconstitution haben, wie in den Verbindungen mit $6 H_2O$. Es kommen also die Volumunterschiede lediglich auf Rechnung des Wassers.

Nun hat man:

$$MnSO_4 . 5 H_2O = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92} \ (5).$$
$$MnSO_4 . 4 H_2O = 19 \times \overline{5{,}52} = \underline{104{,}88} \ (3).$$
$$\text{Also } H_2O = 2 \times \overline{5{,}52} = H_2{}^1 O_1{}^1,$$

d. h. die Vitriole mit $5 H_2O$ enthalten ein Atom condensirtes Wasser $H_2{}^1 O_1{}^1$ mehr, als die Vitriole mit $4 H_2O$. Ihre Volumconstitution ergiebt sich hiernach als:

$$\overline{Cu_1{}^2} S_1{}^2 O_4{}^3 . H_2{}^1 O_1{}^1 . H_4{}^3 O_2{}^2 . H_4{}^4 O_2{}^2 = 20 \times \overline{5{,}52} = \underline{110{,}04} \ (4).$$
$$\overline{Mn_1{}^3} S_1{}^2 O_4{}^3 . H_2{}^1 O_1{}^1 . H_4{}^3 O_2{}^2 . H_4{}^4 O_2{}^2 = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92} \ (5).$$

$$\overline{R_1{}^2}\,Se_1{}^3\,O_4{}^3\,.\,H_2{}^1\,O_1{}^1\,.\,H_4{}^3\,O_2{}^2\,.\,H_4{}^4\,O_2{}^2 = 21 \times \overline{5{,}52} = \underline{115{,}92} \quad (6).$$

$R = Co, Cu, Zn.$

$$\overline{Mn_1{}^3}\,Se_1{}^3\,O_4{}^3\,.\,H_2{}^1\,O_1{}^1\,.\,H_4{}^3\,O_2{}^2\,.\,H_4{}^4\,O_2{}^2 = 22 \times \overline{5{,}52} = \underline{121{,}44} \quad (7).$$

§ 29. Auch diese Auffassung stimmt mit den von Thomsen gemessenen Wärmetönungen im Allgemeinen überein. Für $MnSO_4 . 5H_2O$ giebt nach Thomsen das 1. Wassermolekül die grösste Wärmetönung, das 2. die kleinste, das 3. und 4. eine gleich grosse, das 5. die nach dem 1. Mol. grösste Wärmetönung. Die kleine Wärmetönung des 2. und die hohe des 5. möchten wohl, wie Thomsen (l. c. S. 21) sagt, in der molecularen Aenderung zu suchen sein, welche bei Ueberführung des Salzes mit einer ungleichen Anzahl Wassermoleküle in das Salz mit einer geraden Anzahl und umgekehrt stattfindet.

Das Salz mit 2 Mol. war $\overline{Mn_1{}^3}\,S_1{}^2\,O_4{}^3\,.\,H_4{}^3\,O_2{}^2$.

(Abgeleitet aus 1.)

" " " 4 Mol. war $\overline{Mn_1{}^3}\,S_1{}^2\,O_4{}^3\,.\,H_4{}^3\,O_2{}^2\,.\,H_4{}^4\,O_2{}^2$ (3).

Das 3. und 4. Mol. $= H_4{}^4\,O_2{}^2$ müssen also gleiche Wärmetönung geben, wie Thomsen gefunden hat. Tritt hierzu noch ein 5. Mol., so muss es als $H_2{}^1\,O_1{}^1$ hinzutreteu, um $\overline{Mn_1{}^3}\,S_1{}^2\,O_4{}^3\,.\,H_2{}^1\,O_1{}^1\,.\,H_4{}^3\,O_2{}^2\,.\,H_4{}^4\,O_2{}^2$ (5) hervorzubringen. Das 5. Mol. muss also eine grosse Wärmetönung verursachen.

§ 30. Minder sicher sind die für die Vitriole und Selenate mit $7H_2O$ sich ergebenden Schlüsse.

Während bei den Salzen mit 2, mit 5 und mit $6H_2O$ die Radicale Fe, Co, Cu, Mg, Zn isoster sind, und das Ni um eine halbe oder ganze Stere kleiner, sind bei den Vitriolen mit $7H_2O$ zwar auch wieder Fe, Mg und Zn isoster, aber das Co ist es mit dem Ni. Wenn nun auch zu vermuthen ist, dass nur das Cobalt seine Condensation geändert hat, nicht Fe, Mg und Zn, so ist dieser Schluss doch nicht mehr eben so sicher, als die früheren. Es spricht indess für denselben noch ferner der Umstand, dass die monoklinen Doppelsulfate und Selenate mit $6H_2O$ und die monoklinen Vitriole und Selenate mit $7H_2O$ nahe gleiche Krystallform haben, und deshalb wohl RSO_4 in gleichem Zustande enthalten.

Geht man hiervon aus, so ist die Volumdifferenz der Vitriole mit 6 und mit $7\,H_2O$ ebenfalls nur auf Rechnung des Wassers zu bringen, und es ergiebt sich:

$$RSO_4 . 6H_2O = 24 \text{ Steren } (9).$$
$$RSO_4 . 7H_2O = 26{,}5 \text{ „ } (17).$$
$$\text{Also } H_2O = 2{,}5 \text{ Steren} = \tfrac{1}{2} H_4{}^3 O_2{}^2.$$

Es muss also zu den 6 Wasseratomen noch ein solches mit 2,5 Steren hinzutreten, um die Vitriole mit $7\,H_2O$ hervorzubringen. Ihr Volummolekül wäre hiernach:

$$\overline{R_2}{}^4 S_2{}^4 O_8{}^6 . H_4{}^3 O_2{}^2 . H_8{}^6 O_4{}^4 . H_{16}{}^{16} O_8{}^8 = 53 \text{ Steren } (17).$$

§ 31. Wenn die vorstehende Auffassung der Volumconstitution der Vitriole auch immerhin noch hypothetisch bleibt, weil die gezogenen Schlüsse sich nur mit grosser Wahrscheinlichkeit, nicht mit absoluter Gewissheit ergeben, so ist es doch eine Auffassung, welche durch ganz bestimmte Relationen motivirt ist. Sie wird sich bei der Untersuchung anderer Hydrate oder gewässerter Salze einerseits nützlich erweisen, andererseits durch dort sich ergebende Analogien in der Volumconstitution des Wassers noch an Wahrscheinlichkeit gewinnen. In jedem Falle ist es der Wissenschaft gewiss nützlicher, einen solchen Versuch einmal zu wagen, statt, wie bisher, die Thatsachen und die zahlreichen Beobachtungen ohne irgend einen theoretischen Gedanken lediglich unbenutzt liegen zu lassen.

Was wir in Bezug auf die theoretische Auffassung der Stoffe und ihrer Verbindungen Bleibendes gewonnen haben, ist auf das Studium ihrer physikalischen Eigenschaften, Volumverhältnisse, specifische Wärme, Isomorphismus u. s. w. zurückzuführen.

Die Bilder von Atomverkettungen und Structurverhältnissen, welche man sich jetzt macht, haben sich, in Ermangelung anderer Grundlagen, in der organischen Chemie höchst nützlich erwiesen, und werden noch ferner eine Zeit lang gute Dienste leisten. Es ist jedoch meine feste Ueberzeuzeugung, dass sie früher oder später durch die den physikalischen Eigenschaften der Stoffe zu Grunde liegenden Ge-

setze in dauernder Weise ersetzt und entbehrlich gemacht werden dürften.

Der Fleiss und die Mühe, welche ich seit Jahren aufwende, in einer der physikalischen Grundeigenschaften Regelmässigkeiten von allgemeiner Bedeutung aufzufinden, mögen damit entschuldigt werden.

O. Sulfate und Selenate mit H_2O.

§ 32. Schon vor mehreren Jahren habe ich eine Reihe von Entwässerungen in der Wärme vorgenommen, in der Hoffnung, dadurch über die Condensation des Wassers in den Vitriolen Aufschluss zu erhalten. Diese Erwartung ist nicht in Erfüllung gegangen. Man kommt, je nach der Art der Behandlung der Substanzen, zu sehr verschiedenen Resultaten. Die Dichtigkeiten, welche von verschiedenen Beobachtern ermittelt wurden, stimmen deshalb meist sehr wenig überein. Wenn demnach diese Beobachtungen auch noch keinen befriedigenden Aufschluss über die entwässerten Salze geben, so theile ich sie doch mit, weil sie wenigstens so viel ausser Zweifel stellen, dass sofort mit erheblicher Temperaturerhöhung die Volumconstitution der Metalle selbst und ihrer Sulfate Modificationen erleidet, und dass ebenso auch chemische Umsetzungen stattfinden, deren Natur erst noch näher zu ermitteln ist.

§ 33. Die Beobachtungen für die durch Entwässerung in der Wärme erhaltenen Salze mit einem Atom H_2O sind:

1) Kupfervitriol bei 100° erhitzt verlor 4 At. H_2O, Pettersson. Für das so erhaltene $CuSO_4 . H_2O$ ist $v = 54,6$ bis 54,8 Pettersson.

Ich erwärmte Kupfervitriol im Luftbade auf 140°. — 1,3871 Grm. Substanz verloren 0,3963 Grm. an Gewicht, die Rechnung verlangt 0,4005. Die so erhaltene Verbindung $CuSO_4 . H_2O$ gab $s = 3,038$ Schröder; $v = \underline{58,4}$.

2) Bittersalz in der Wärme entwässert gab für $MgSO_4 . H_2O$ (die Substanz enthielt noch etwas zu viel Wasser P.) $v = 59,0$ Pettersson.

Ich erhielt in 4 Versuchen, indem ich Bittersalz bei 110° bis 140° im Luftbade erwärmte, stets einen Verlust, der nur 5,87 bis 5,97 Atomen Wasser entsprach, und s = 2,267 bis 2,460 Schröder, v = 60,9 bis 56,1, i. M. s = 2,356 und v = 58,6. Bei einem 5. Versuch, bei welchem der Wasserverlust genau 6 Atome betrug, ergab sich s = 2,385 Schröder und v = 57,9. Ich erachte daher diesen Werth für einen guten.

3) Zinkvitriol wurde im Luftbade bei 140° entwässert; 3,3092 Substanz verloren 1,2628; die Rechnung verlangt für 6 At. H_2O einen Verlust = 1,245. Es war also etwas zu viel Wasser verloren. Für dieses $ZnSO_4 . H_2O$ ergab sich s = 3,255 Schröder; v = 55,0. Bei einem 2. Versuch entsprach der Verlust 6,03 Atomen Wasser, und es ergab sich s = 3,076 Schröder und v = 58,1.

4) Manganvitriol mit $5 H_2O$ verlor bei 150° genau $4 H_2O$. Für das so erhaltene $MnSO_4 . H_2O$ ergab sich v = 58,2 bis 58,6 Pettersson.

5) Für $MgCrO_4 . H_2O$ fand Miss Abbot v = 69,0 bis 70,9.

§ 34. Es ist also für $MgSO_4 . H_2O$, $ZnSO_4 . H_2O$, $CuSO_4 . H_2O$ (Schröder) und $MnSO_4 . H_2O$ das gleiche Volum, i. M. v = 58 etwa, gefunden worden.

Auch dieses Volum doppelt genommen erscheint als reines Multiplum der Radicalstere = $\overline{5,52}$, denn

$$R_2 S_2 O_8 . H_4 O_2 = 21 \times \overline{5,52} = 115,92 = 2 \times \underline{57,96} \text{ w. beob.}$$

Dass das Sulfat RSO_4 dabei selbst eine Umwandlung erlitten hat, ergiebt sich sofort aus der Thatsache, dass hier Mg, Zn, Cu und Mn isoster sind, während in allen bei mittleren Temperaturen auskrystallisirten Vitriolen die Manganverbindung eine Stere mehr hat, als die Mg-, Zn- und Cu-Verbindung (§ 22). Eine Umwandlung geht ferner auch noch daraus hervor, dass sich $MgCrO_4 . H_2O$ und $MgSO_4 . H_2O$ = 69 — 58 = 11 = 2 × $\overline{5,52}$ um zwei Steren unterscheiden, während in den bei mittleren Temperaturen krystallisirten Verbindungen die entsprechenden Chromate und Sulfate um eine Stere differiren (§ 21).

Vergleicht man die Sulfate mit $2 H_2O$ mit den vorstehenden, so ergiebt sich eine dem Atom Wasser entsprechende normale Volumvergrösserung nur für das Mangansalz. Es wird hierdurch (zu vergleichen auch § 35 u. § 36) einigermaassen wahrscheinlich, dass das Mangansalz allein keine Veränderung erfahren hat, dass sich aber Mg, Zn und Cu auf das Volum des Mangans ausgedehnt haben. Hiernach wäre die Volumconstitution dieser Salze gegeben durch

$\overline{R_2{}^6 S_2{}^4 O_8{}^6 . H_4{}^3 O_2{}^2} = 21 \times \overline{5{,}52} = 115{,}92 = 2 \times \underline{57{,}96}$ w. beob.,

wo R = Mg, Zn, Cu, Mn ist; und das bei niederer Temperatur entwässerte Kupfersulfat nach Pettersson's Beobachtung wäre vielleicht:

$$\overline{Cu_2{}^5 S_2{}^4 O_8{}^6 . H_4{}^3 O_2{}^2} = 20 \times \overline{5{,}52} = 110{,}4 = 2 \times \underline{55{,}2}$$

wie von P. beob.,

doch bleiben diese Auffassungen noch sehr unsicher.

P. Ohne Schmelzung entwässerte Sulfate und Selenate.

§ 35. Für die ohne Schmelzung völlig entwässerten Salze lege ich die Beobachtungen vor:

1) $Ni SO_4$; m = 155. Es ist rein gelb, wenn es vollständig entwässert ist, verliert aber mit der letzten Spur Wasser etwas Schwefelsäure, und zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an. Ich unterbrach das schwache Glühen unmittelbar bei beginnendem Geruch nach Schwefelsäure, und erhielt in 3 Versuchen:

s = 3,696 bis 3,652; v = 41,9 bis 42,4.

2) $Cu SO_4$; m = 159,4. Von reinem Kupfervitriol bei einer allmählich bis 260° steigenden Temperatur verloren 4,6542 Substanz 1,6940 Grm. Die Rechnung verlangt 1,600. Das entwässerte Salz ist rein weiss, und zieht, wie $Ni SO_4$, an der Luft rasch Wasser an. Ich erhielt s = 3,640 und v = 43,8.

Pettersson fand für bei 100° allmählich entwässertes $Cu SO_4$ den Werth s = 3,83 und v = 41,5; Filhol fand v = 45,1; Karsten v = 44,6. Das Mittel dieser Beobachtungen ist v = 43,7.

3) $Co SO_4$; m = 155; v = 43,8 Joule und Playfair; v = 42,9 Pettersson.

4) $Mg SO_4$; m = 120. Bei einer Probe mit Bittersalz, bei schwachem Glühen, welches einen Verlust gab, der 7,06 Atomen H_2O entsprechen würde, erhielt ich s = 2,829 und v = 42,4 Schröder; Pettersson fand v = 42,9 bis 43,3; Karsten v = 46,0; Filhol v = 45,7. Das Mittel dieser Beobachtungen ist v = 44,3.

Aber bei vorsichtigem Erhitzen erhielt ich mit reinem Bittersalz bei einem Wasserverlust von 6,98 Atomen in 2 Versuchen:

s = 2,488 und 2,471 Schröder; v = 48,2 bis 48,5.

Ich glaube hieraus schliessen zu müssen, dass vorstehende Sulfate je nach der Temperatur und Art, wie sie entwässert werden, in zweierlei Zuständen erhalten werden können, und dass z. B. Karsten und Filhol vielleicht Uebergangszustände oder Mischungen beider Zustände beobachtet haben. Solche Zwischenzustände scheinen sich auch zu ergeben für $Zn SO_4$ und $Cd SO_4$.

5) $Zn SO_4$; m = 161. Ich erhielt durch Erhitzen von reinem Zinkvitriol, wobei der Verlust stets ein klein wenig grösser war, als die Rechnung verlangt, in 3 Versuchen s = 3,580; s = 3,552 und s = 3,520, entsprechend v = 45,0; v = 45,3 und v = 45,7. Karsten fand v = 47,4 und ebenso auch Filhol.

6) $Cd SO_4$; m = 208. Die Verbindung $3 Cd SO_4 . 8 H_2O$ wurde bis zu schwachem Glühen erhitzt. Es entweicht keine Säure. 2,1692 Substanz verloren 0,4030; die Rechnung verlangt 0,4067. Die Substanz liess von Anfang schon schwache Spuren von Verwitterung erkennen. Ich fand

s = 4,447 Schröder; v = 46,8.

7. $Mn SO_4$; m = 151. Ich fand früher s = 2,954; v = 51,1. (D. M.)

Manganvitriol in geschlossenem, in eine feine Spitze ausgezogenem Rohre erhitzt, bis keine Feuchtigkeit mehr entwich, gab mir:

s = 2,975 und v = 50,8.

Pettersson erhielt v = 46,3 bis 46,7.

8. $CoSeO_4$; m = 202. Pettersson erhielt v = 50,02. Es scheinen also wieder Cobaltselenat und Mangansulfat isoster, analog wie die gewässerten Salze (§ 24).

§ 36. 1) $K_2MnS_2O_8$; m = 325. Die Verbindung $K_2MnS_2O_8 . 4H_2O$, ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung, wurde im Sandbade bis zu schwachem Glühen erhitzt. 0,7356 Substanz verloren 0,1347 Grm. Die Rechnung verlangt 0,1334. Das schneeweisse entwässerte Salz gab

s = 2,954 Schröder; v = 110,0.

Zieht man hiervon ab K_2SO_4 = 65,5, so bleibt für $MnSO_4$ das Volum 110,0 — 65,5 = 44,5, entsprechend der Volumconstitution $\overline{Mn_1^3}S_1^2O_4^3 = 8 \times \overline{5,52} = \underline{44,16}$, welche sich § 25 für das Mangansulfat der Manganvitriole mit Wahrscheinlichkeit ergeben hat. Das Mangansulfat im Kaliumdoppelsalz scheint also keinerlei Umwandlung erfahren zu haben.

2) $K_2ZnS_2O_8$; m = 335. Diese Verbindung ergab mir in 4 Versuchen Volume, welche offenbar zweierlei Zuständen entsprechen. Ein älteres Präparat der Karlsruher Sammlung = $K_2ZnS_2O_8 . 6H_2O$ wurde bei 135° im Luftbade entwässert: 3,3342 Substanz verloren 0,8197; die Rechnung verlangt 0,813. Es ergab sich s = 3,027; v = 110,7. Bei einem 2. Versuche, unter directer Erhitzung bis nahe zum Glühen, verloren 1,8625 Substanz 0,4512; die Rechnung verlangt 0,4509. Ich erhielt s = 2,891; v = 115,9.

Ein 3. Versuch durch Entwässern bei 131°: 5,1482 Substanz verloren 1,2638; die Rechnung verlangt 1,255. Ich erhielt s = 2,703; v = 123,9 und s = 2,733 und v = 122,6.

Diese Resultate entsprechen offenbar mindestens zweierlei Zuständen.

3) $Am_2MgS_2O_8$; m = 252. Ausgesuchte Krystalle der Verbindung $Am_2MgS_2O_8 . 6H_2O$ wurden im Luftbade bei 140° entwässert. 2,7472 Substanz verloren 0,8237; die Rechnung verlangt 0,8241. Die so entwässerte Substanz gab in 3 Bestimmungen s = 2,080; s = 2,095 und s = 2,141; i. M. s = 2,105 und v = 119,7.

Zieht man für Am_2SO_4 ab 74,8, so ergiebt sich $MgSO_4$ = 44,9, entsprechend $\overline{Mg_1^3 S_1^2 O_4^3} = 8 \times \overline{5{,}52} = 44{,}16$, und entsprechend der directen Beobachtung.

4) $Am_2ZnS_2O_8$; m = 443. Die Verbindung $Am_2ZnS_2O_8 . 6H_2O$ wird in einem, in eine feine Spitze ausgezogenem Rohr so lange direct über der Flamme vorsichtig erhitzt, bis keine Feuchtigkeit mehr entweicht; 1,9066 Substanz verloren 0,5226, die Rechnung verlangt 0,5135. Der Verlust war also etwas zu gross. Es ergab sich s = 2,258; v = 129,8.

Bei 131° im Luftbade entwässert: 3,2046 Substanz verloren 0,8646; die Rechnung verlangt 0,8630; ich fand:

s = 2,288; v = 127,1.

Joule und Playfair fanden v = 131,7.

5) $Am_2CuS_2O_8$; m = 241,4. $Am_2CuS_2O_8 . 6H_2O$ bei 131° im Luftbade entwässert; 3,1142 Substanz verloren 0,8553; die Rechnung verlangt 0,842. Aber die Substanz bleibt blau, ist also nicht ein Gemenge von entwässertem Kupfersulfat mit Ammoniumsulfat. Ich erhielt

s = 2,348; v = 124,1.

Joule und Playfair fanden v = 132,7.

Dass bei diesen Entwässerungen Umwandlungen stattfinden, geht aus den beobachteten Volumen mit Sicherheit hervor. Welcher Art sie sind, bleibt zu ermitteln übrig.

Q. Durch Schmelzung entwässerte Doppelsalze.

§ 37. Wider Erwarten erwiesen sich nach dem Schmelzen und Erstarren die Verbindungen $K_2MgS_2O_8$; $K_2MnS_2O_8$; $K_2CoS_2O_8$; $K_2FeS_2O_8$ und $K_2NiS_2O_8$ vollkommen isoster. Das Mg- und Mn-Salz schmelzen ohne Verlust und Zersetzung; das Fe-Salz unter oberflächlicher Oxydation.

1) Ausgesuchte Krystalle von $K_2MgS_2O_8 . 6H_2O$ wurden im Platintiegel vorsichtig entwässert, dann geschmolzen und auf Porcellan ausgegossen. Die erstarrte und gepulverte Masse ergab in 2 Versuchen für $K_2MgS_2O_8$: m = 294.

s = 2,735; v = 107,5 und s = 2,750; v = 106,9.

2) Das Doppelsalz $K_2MnS_2O_8 . 4H_2O$ im Platintiegel entwässert und dann geschmolzen, stellt eine graue, in's

Fleischfarbene spielende Masse dar; 1,1960 Substanz verloren 0,2178; die Rechnung verlangt 0,2169. Im Tiegel selbst mit Benzol gekocht ergab sich für $K_2MnS_2O_8$; m = 325:

$$s = 3,031; \ v = 107,2.$$

3) Ein wasserhaltiges Kaliumkobaltdoppelsulfat der Karlsruher Sammlung entwickelt im Moment des Schmelzens etwas Säure; die rein blauviolette Masse wie unter 2 behandelt gab für $K_2CoS_2O_8$; m = 329:

$$s = 3,105 \text{ bis } 3,102 \text{ und } v = 106,0 \text{ bis } 106,1.$$

4) Das Doppelsalz $K_2FeS_2O_8 . 6H_2O$ wird beim Schmelzen oberflächlich zersetzt; 1,0540 Substanz verloren 0,2720; die Rechnung verlangt 0,2623. Die erstarrte Masse ist schwarzgrau, oberflächlich von Eisenoxyd roth. Im Tiegel selbst mit Benzol gekocht, ergab sie für $K_2FeS_2O_8$; m = 326:

$$s = 3,042 \text{ und } v = 107,1.$$

5) Das Nickelsalz schmilzt im Platintiegel zu einer nach dem Erstarren okergelben Masse. Es entweicht eine unbedeutende Spur Schwefelsäure; 0,9893 Substanz verloren 0,2583; die Rechnung verlangt 0,2445. Im Tiegel mit Benzol gekocht ergab die Masse für $K_2NiS_2O_8$, m = 329:

$$s = 3,086 \text{ und } v = 106,6.$$

Diese Volume für $K_2RS_2O_8$ sind offenbar alle gleich.

Ich halte nicht für unwahrscheinlich, dass sie saures schwefelsaures Kalium mit der Kaliumstere enthalten, als $\overline{K_2}^6 S_1^2 O_4^3 . S_1^2 O_3^3 = 16 \times \overline{6,0} = 96,0$ und das Metalloxyd mit der R-Stere; dann bleibt für das Oxyd = RO das Volum $11,0 = \overline{R_1^1 O_1^1} = 2 \times \overline{5,52} = \underline{11,04}$, wie das MgO und NiO, vielleicht auch CoO für sich vorkommen, das FeO und MnO aber noch nicht beobachtet sind.

§ 38. Nicht das gleiche Resultat giebt das Zinksalz. Das entwässerte $K_2ZnS_2O_8$, $6H_2O$ schmilzt leicht zu einer wasserklaren Flüssigkeit; 2,7936 Substanz verloren dabei 0,6808; die Rechnung verlangt 0,681; der Verlust ist also normal. Die nach dem Erstarren gepulverte Masse gab für $K_2ZnS_2O_8$, m = 335:

$$s = 2,946; \ v = 113,7.$$

Ein zweiter Versuch gab:

$s = 2{,}945$ und $v = 113{,}8$.

§ 39. Behandelt man ebenso das $K_2 Cu S_4 O_8 . 6 H_2O$, so erhält man abermals ein anderes Resultat. Wie ich schon in den „Dichtigkeitsmessungen" (1873) mitgetheilt habe, erleidet die geschmolzene und erstarrte Masse $K_2 Cu S_2 O_8$ während der Abkühlung eine Umwandlung, indem sie sich ausdehnt, unter Zerdrückung des Glasgefässes, in welchem sie geschmolzen wurde und erstarrt. Die Masse zerfällt dabei zu Pulver. Wäre sie eine Mischung von $K_2 SO_4$ und $Cu SO_4$, so müsste sie weiss sein; wäre sie $K_2 SO_4 . SO_3$ und $Cu O$, so müsste sie grau bis schwarz sein; sie ist aber grün, glasig und homogen. Für das so erhaltene $K_2 Cu S_2 O_8$, $m = 337{,}4$ erhielt ich in 3 Wägungen:

$s = 1{,}754$; $s = 2{,}789$ und $s = 2{,}779$, entsprechend $v = 121{,}7$; $v = 119{,}6$ und $v = 120{,}0$.

Pettersson fand $v = 123{,}1$.

Zu einer Ansicht über die Volumconstitution dieser Verbindungen geben die Thatsachen noch keine genügende Grundlage.

Karlsruhe, den 7. März 1879.

Ueber das Verhalten von Leim und Kohlehydraten etc. gegen Chromate unter dem Einflusse des Lichtes;

von

Dr. Josef Maria Eder.

Es sind nun 40 Jahre verstrichen, seitdem Ponton zuerst beobachtete, dass Kaliumchromat durch organische Substanzen gebräunt wird; er machte diese Beobachtung, als er Papier mit Kaliumbichromat tränkte und dem Lichte aussetzte.

Seitdem wurden Gemenge von Kaliumbichromat mit mancherlei organischen Substanzen untersucht, so namentlich

mit Gelatine, Albumin, Gummi Arabicum, Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin u. A. Alle diese Gemenge werden unter dem Einfluss des Lichtes in Wasser schwer- oder unlöslich. Auf diese Eigenschaft stützt sich ja die ganze moderne Chromatphotographie (Lichtdruck, Pigmentdruck, Photogalvanographie etc.). Ich studirte die diesbezüglichen Reactionen genauer.

Leim bildet mit Chromsäure ein Coagulum, welches sich beim Erhitzen löst. Nach dem Eintrocknen, auch bei gelinder Temperatur, wird das Gemenge in Wasser unlöslich, auch im Finstern; noch rascher geschieht dies im Tageslicht. Kaliumbichromat trocknet zu einer durchsichtigen Masse ein, welche das Salz derartig vertheilt enthält, dass keinerlei Krystallisation sichtbar wird. Erst bei grossen Mengen Chromat, etwa 20 Proc. vom Gewichte der Gelatine, krystallisirt es aus; gute Gelatinesorten vertragen mehr Salze als schlechte.

Im finsteren Raume oder bei inactinischem gelben Lichte aufbewahrt, verändert sich das getrocknete Gemenge von Leim mit Kalium- oder Ammoniumbichromat lange Zeit nicht. Es bleibt in heissem Wasser völlig löslich. Dagegen nach 3—14 Tagen — je nach der Temperatur der Luft und dem Feuchtigkeitsgehalte der Chromogelatine — wird das trockne Gemenge schwach bräunlich und ist in heissem Wasser unlöslich geworden. Bemerkenswerth ist, dass die Chromatgelatine bei erhöhter Temperatur und in feuchtem Zustande im Finstern am frühesten von selbst unlöslich wird. Ganz lufttrockne Chromatgelatineschichten bleiben viel länger unzersetzt, als gequollene, welche mitunter schon nach 24 Stunden ihre Löslichkeit in Wasser verloren haben. Erhitzt man trockne Chromatgelatine einige Stunden lang auf 100°, so wird sie in heissem Wasser schwer löslich, ja selbst bei 70 bis 80° kann dieser Umstand eintreten. Am besten bewahren die bei 30 bis 40° oder die im Exsiccator getrockneten Gemenge ihre Löslichkeit.

Gegen Licht (d. h. gegen blaues und violettes; rothes und gelbes ist nahezu ohne Wirkung) verhält sich das Ge-

menge von Gelatine mit Bichromaten sehr verschieden, je nachdem es in wässriger Lösung oder in getrocknetem Zustande belichtet worden. Lösungen zersetzen sich am Lichte sehr langsam. Ebenso sind anfgequollene Schichten sehr unempfindlich. Am empfindlichsten ist die lufttrockne Chromatgelatine, welche in Bruchtheilen einer Minute im Lichte die Löslichkeit im heissen Wasser verliert und gegen Licht viel empfindlicher als Chlorsilberpapier ist. Absolut wasserfreie, d. h. im Exsiccator über Schwefelsäure wohl getrocknete Chromatgelatine ist weniger leicht empfindlich als solche, welche aus der Luft hygroskopische Feuchtigkeit angezogen hat. Je mehr Chromsalze die Gelatine enthält, desto rascher wird sie im Lichte unlöslich. Chromatgelatine, welche eben beginnt, freiwillig im Dunkeln unlöslich zu werden, oder welche etwas wenig Chromalaun oder Tannin (also Substanzen, welche die Unlöslichkeit bedingen) enthalten, sind empfindlicher gegen Licht geworden.

Die Wirkung der Chromate auf den Leim ist variabel. Am lichtempfindlichsten sind Gemenge mit Kalium- und Ammoniumbichromat; ebenso verhält sich Ammoniummonochromat und Kaliumammoniumchromat, welche theils beim Trocknen, theils beim Belichten Ammoniak verlieren und in die entsprechenden Bichromate übergehen. Kaliummonochromat ist äusserst wenig empfindlich gegen Licht; das Gemenge mit Leim muss 20 bis 50 Mal länger exponirt werden, um denselben Grad der Unlöslichkeit zu erlangen. Dagegen machen sämmtliche Monochromate den Leim im Finstern viel weniger leicht unlöslich, als die Bichromate. Trichromate bewirken die Unlöslichkeit nach dem Trocknen auch bei gänzlichem Lichtabschluss.

Wie meine Analysen ergeben, ist die Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chromaten mit Leim ein einfacher Reductionsprocess. Die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt, welche mit dem Bichromat sogenanntes chromsaures Chromoxyd bildet. Alle Chromoxydsalze aber machen den Leim in heissem Wasser unlöslich, namentlich wenn das Gemenge eingetrocknet war. Ich analysirte ein belichtetes Gemenge von Chromatgelatine, welches ich erhielt durch

Aufquellen von Gelatine in einer gesättigten Kaliumbichromatlösung, Trocknen, tagelanges Belichten und Auskochen mit Wasser, bis dieses keine gelbe Färbung mehr annahm. Die Chromatgelatine a und b waren 2 und 3 Wochen, c war nur 5 Tage exponirt. Ich fand:

	a.	b.	c.
Chromsäure	7,03	5,93	1,84
Chromoxyd	15,68	12,47	3,36
Aschenbestandtheile	2,09	1,81	2,26
Gelatine	75,20	79,79	92,54
	100,00	100,00	100,00

Es ist also das chromsaure Chromoxyd ein integrirender Bestandtheil der belichteten Chromatgelatine. Dass das relative Verhältniss der Chromsäure und des Chromoxyds kein constantes ist, darf nicht auffallen; das chromsaure Chromoxyd ist ja eine sehr unbeständige Verbindung. Schon eine geringe Menge Chromoxyd genügt, um den Leim in kochendem Wasser unlöslich zu machen; als unterste Grenze ermittelte ich den Zusatz an 2 Proc. Chromalaun, welcher eben noch hinreicht.

Wie erwähnt, wird Chromatgelatine beim langen Liegen im Finstern oder beim Erhitzen ebenfalls unlöslich. Auch in derartigen Gemengen fand ich immer Chromoxyd.

Ein besonderes praktisches Interesse hat die Beantwortung der Frage, ob die belichtete Chromgelatine aus der Verbindung von chromsaurem Chromoxyd mit unveränderter Gelatine besteht, oder ob in dem Produkte die oxydirte Gelatine unlöslich als Hauptbestandtheil zurückbleibe.

Ein durch 14 Tage belichtetes trocknes Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine wurde mit Wasser, dann mit Ammoniak heiss digerirt und die gewaschene grüne Masse bei 120° getrocknet und analysirt. Ich fand:

Kohlenstoff	37,52	Proc.
Wasserstoff	5,05	„
Stickstoff	13,10	„
Chromoxyd	22,68	„
Andere Aschenbestandtheile .	2,84	„

Die Differenz ist Sauerstoff und eine geringe Menge von Schwefel. Wenn man nach Abzug der unorganischen Bestandtheile den Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sich auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz berechnet, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung der in der unlöslichen Chromatgelatine enthaltenen organischen Substanz.

	Gefunden.	Berechn. Zusammensetz. der Gelatine nach Mulder.
Kohlenstoff	50,37	50,00
Wasserstoff	6,78	6,41
Stickstoff	17,59	17,95

Die im Lichte unlöslich gewordene Gelatine ist somit eine Verbindung von Chromoxyd mit unverändertem Leim. Die oxydirte organische Substanz, welche der Chromsäure den Sauerstoff entzog, befindet sich nicht im unlöslichen Theile. Ich suchte nun im löslichen Theile, indem ich 100 Grm. belichteter Chromatgelatine mit verdünnter Kalilauge auskochte, die Chromsäure im Filtrat mit Barytwasser fällte, filtrirte und nun mit Schwefelsäure destillirte. Das Destillat gab, mit Bleicarbonat abgestumpft, Krystalle von ameisensaurem Blei. Es waren also dieselben Oxydationsprodukte wie bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure aufgetreten (neben Ameisensäure auch Essigsäure, Valeriansäure etc.).

Verhalten der belichteten unlöslichen Chromatgelatine (einer Verbindung von variablen Mengen Chromoxyd mit Leim) gegen Reagentien: Je länger die Belichtung gedauert hatte und je mehr Chromoxyd das Gemenge enthält, desto schwerer quillt sie in heissem Wasser auf; nur bei fortgesetztem Kochen löst sie sich auf. — Verdünnte Säuren und Alkalien bewirken die leichtere Auflösung in heissen Flüssigkeiten; in kurzer Zeit wird alle Chromsäure entzogen, dann lösen sich allmählich Chromoxyd und Leim gleichzeitig auf. — Ebenso bewirken heisse Lösungen Borax, Chlorwasser, Chlorkalk, Cyankalium eine beschleunigte Auflösung.

Zucker und Chromate sind im Dunkeln länger ohne Zersetzung haltbar als Leim. Rohrzucker und Trauben-

zucker verhalten sich ziemlich analog. Im Lichte sind ihre Gemenge mit Chromaten weniger zersetzlich als Leim; im trocknen Zustande sind sie ebenfalls empfindlicher als im gelösten. Ich setzte eine concentrirte Zuckerlösung mit Chromat während 3 bis 4 Wochen dem Lichte aus. In der stark gebräunten Masse suchte ich vergeblich nach Oxalsäure und Zuckersäure, welche sich in dem Produkte nach Swan und Krüger vorfinden sollen, sich aber nach meinen Versuchen nicht bilden. Dagegen konnte ich (nach der oben angegebenen Methode) Ameisensäure deutlich nachweisen. Das erhaltene Bleisalz hatte den Bleigehalt (69,43 bis 69,56 Proc.) des ameisensauren Salzes und reducirte Silber und Quecksilbersalze. Also im Licht geht auch hier dieselbe Oxydation vor sich, wie beim Erhitzen mit Chromat und Schwefelsäure, wobei ebenfalls das Hauptprodukt Ameisensäure ist.

Durch die Belichtung des Chromatzuckers büsst dieser seine Löslichkeit in Wasser nicht ein, dagegen verliert er seine hygroskopischen Eigenschaften, was namentlich beim Traubenzucker deutlich hervortritt.

Gummi arabicum wird durch Kaliumbichromat im Licht in kaltem und heissem Wasser unlöslich und verliert die hygroskopischen Eigenschaften. Auch bei diesem Körper sind die wässrigen Lösungen fast ganz unempfindlich gegen Lichtwirkungen. Um den Process zu studiren, stellte ich mir reine Arabinsäure und daraus gummisaures Kali dar, welches, bei 100° getrocknet, 10,13 Proc. Kali enthielt. Diesen Körper mischte ich mit Bichromat; die nach mehrwöchentlicher Belichtung mit Wasser und Ammoniak behandelte und bei 120° bis 130° getrocknete Masse enthielt:

Kohlenstoff	37,41	Proc.
Wasserstoff	5,63	„
Chromoxyd	5,76	„
Kali (K_2O)	9,30	„

Der in dem Porzellanschiffchen verbleibende Rückstand enthielt Kaliumchromat und Carbonat nebst unzersetztem Chromoxyd. Der Inhalt wurde in ein Kölbchen gespült,

mit Salzsäure zerlegt und die entweichende Kohlensäure durch einen Kaliapparat geleitet, wie gewöhnlich bestimmt und zu der aus dem Verbrennungsrohre erhaltenen Kohlensäure addirt. Das ungelöste Chromoxyd wurde auf einem Filter gesammelt, im Filtrat die Chromsäure zu Chromoxyd mit Alkohol reducirt und mit Ammoniak gefällt. Nachdem das Chromoxyd abfiltrirt war, wurde das Chlorkalium zur Trockne verdampft und nach dem gelinden Glühen als solches gewogen.

Die organische Substanz, nach Abzug der Mineralbestandtheile, lässt folgende Procentzusammensetzung berechnen:

	Gefunden.	Berechn. Zusammensetzung für $C_6 H_{10} O_5$.
Kohlenstoff	44,04	44,44
Wasserstoff	6,63	6,17

Die Zusammensetzung der in dem unlöslichen belichteten Chromatgummi vorfindlichen organischen Substanz stimmt also sehr nahe mit der der Arabinsäure überein, und man kann annehmen, dass der unlösliche Bestandtheil aus gummisaurem (oder wahrscheinlicher metagummisaurem) Chromoxyd und Kali besteht. In der That fällt Chromalaun eine Gummilösung nicht, macht sie aber nach dem Eintrocknen in Wasser unlöslich.

Gummi Traganth verhält sich dem Gummi arabicum ähnlich.

Dextrin verhält sich im Gemenge mit Chromaten gegen das Licht ähnlicher dem Zucker, als dem Gummi arabicum. Er bräunt sich nämlich im Lichte, bildet chromsaures Chromoxyd und verliert die hygroskopischen Eigenschaften, ohne aber seine Löslichkeit in Wasser einzubüssen; erst nach dem wochenlangen Belichten tritt Unlöslichkeit ein.

Albumin ist mit Chromaten sehr lichtempfindlich; es wird am Lichte braun (chromsaures Chromoxyd) und in Wasser unlöslich, während das nicht belichtete eingetrocknete Gemenge von kaltem Wasser leicht gelöst wird. Das unlöslich gewordene Gemenge ist gegen Lösungsmittel widerstandsfähiger, als die anderen genannten Körper. Die wäss-

rigen Gemische von Albumin nnd Chromaten halten sich im Dunkeln sehr lange unzersetzt (länger als Gelatine), namentlich wenn man überschüssiges Ammoniak zusetzt. Die Lichtwirkung auf ein Gemenge von Albumin und Kaliumbichromat kann man nicht ausschliesslich auf eine secundäre Wirkung des Chromates zurückführen, denn Chromoxyd bewirkt nicht die Unlöslichkeit des Albumins. Auch nach dem Eintrocknen bleiben Gemenge von Albumin und Chromalaun völlig löslich. Hier dürfte vielmehr eine höher zusammengesetzte Oxydationsstufe des Albumins (derlei Abkömmlinge giebt es ja viele) das Bild ausmachen, entweder in Verbindung mit Chromoxyd oder mit Albumin.

Glycerin reducirt allmählich im Lichte das Chromat und wird dann weniger hygroskopisch. Das Gemenge ist sehr unempfindlich.

Ein eingetrocknetes Gemenge von ammoniakalischer Caseïnlösung und Chromat giebt im Lichte ein Reactionsprodukt, welches in ammoniakalischem Wasser unlöslich ist, während es den nicht belichteten Theil löst.

Ammoniakalische Harzlösungen (Colophonium oder Schellack) mit Chromaten wurden weder in flüssiger, noch in trockner Form vom Lichte verändert. Es tritt keine Bräunung auf, noch werden die Gemenge in Ammoniak oder Weingeist unlöslich.

Weit ausführlicher als in dieser Skizze sind die erwähnten Reactionen in meinem von der Wiener photographischen Gesellschaft preisgekrönten Werkchen: „Ueber die Reactionen der Chromsäure und der Chromate gegen Gelatine, Zucker etc. in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie“ (Wien 1878) beschrieben und die Quellen mit genauen Literaturnachweisen angeführt.

Troppau, Staats-Oberrealschule.

Zur Chemie der Galle;

von

G. Hüfner.

1. Statistisches über die Secretion der Glykocholsäure.

Vor einigen Jahren theilte ich in diesem Journal[1]) mit, dass es möglich sei, durch Zusatz von Aether und Salzsäure zur frischen Rindsgalle die Glykocholsäure ohne Weiteres krystallinisch zu fällen. Auch wurde bemerkt, dass dabei die Ausscheidung dieser Säure bisweilen so rasch und reichlich erfolge, dass die gesammte in einem Cylinderglase enthaltene Flüssigkeitsmenge binnen wenigen Augenblicken zu einer compacten Krystallmasse erstarre, die dann so fest hafte, dass man den Glascylinder dreist umkehren dürfe, ohne ein Ausfliessen befürchten zu müssen. Hier in Tübingen versagte diese Fällungsmethode nur selten; im Gegentheile zeigte sich reichliche Krystallisation bisweilen schon auf blossen Zusatz von Salzsäure, ohne Aether. Dagegen ist mir von auswärtigen Freunden, so aus Leipzig, München, Erlangen, Berlin, wiederholt versichert worden, dass der Versuch mit der ihnen zur Verfügung stehenden Rindsgalle durchaus nicht gelingen wolle.

Ich habe hier innerhalb der fünf Jahre, die seit meiner ersten Mittheilung verflossen sind, den Inhalt von ca. 300 Rindsgallenblasen auf das Eintreten der beschriebenen Reaction untersuchen und gleichzeitig, soweit dies bei der theilweise mangelhaften Verlässlichkeit und Willigkeit der zu Befragenden eben thunlich war, etwaige Nachrichten über Alter, Geschlecht, Herkunft und Fütterungsweise der einzelnen Thiere, denen die Blasen entstammten, sammeln lassen.

Auch wurden häufig in den Ferien von mehreren meiner Schüler in verschiedenen Gegenden des würtembergischen Landes: in Stuttgart, in einzelnen Dörfern und Städtchen

---

1) Dies. Journ. [2] 10, 267.

der Alb, desgleichen in einigen Orten des würtembergischen Schwarzwaldes, ähnliche Versuche angestellt.

Das bis jetzt aus dem so gewonnenen statistischen Material zu ziehende Resultat ist freilich noch unbefriedigend genug. Ich will es aber trotzdem mittheilen: vielleicht dass es auch andere Forscher zur Sammlung von Erfahrungen über den fraglichen Gegenstand anzuregen vermag.

Von allen in Tübingen untersuchten Gallen gestanden etwa 40 % in wenigen Augenblicken zu einer festen Masse; in ungefähr der gleichen Anzahl von Fällen trat die Krystallisation viel langsamer, oft erst nach Stunden, und weniger reichlich ein, während die letzten 20 % überhaupt gar keine Krystalle lieferten.

Hinsichtlich des Geschlechts konnte constatirt werden, dass die Galle von Zuchtochsen (Bullen) die gewünschte Reaction stets, diejenige von Kühen sie nur in der Regel, solche von Zugstieren (Castraten) aber niemals gab. Auch ein Einfluss des Alters zeigte sich, insofern der Versuch mit Kalbsgalle jedesmal versagte. Dagegen scheint der Ernährungszustand des Thieres für das Zustandekommen der Reaction vollständig gleichgültig zu sein; denn unter den Thieren, deren Galle sogleich dicht krystallisirte, waren angeblich sowohl fette wie magere Exemplare gewesen. Am Ende verdient noch bemerkt zu werden, dass entschieden grün gefärbte Galle sich für unseren Zweck immer als unbrauchbar, hellbraun gefärbte dagegen in der Regel als tauglich erwies.

Ueber den Einfluss der Herkunft der Thiere liess sich kaum etwas Brauchbares feststellen. Nur erfuhr ich durch meine aus dem Schwabenlande stammenden Schüler, dass der Versuch in den gebirgigen Theilen des Landes (Alb, Schwarzwald), wie in Tübingen, nahezu immer, in der Hauptstadt Stuttgart dagegen, ebenso wie in München, Leipzig, Berlin etc. selten oder niemals gelingt.[1])

[1]) Dass übrigens die in Rede stehende Eigenschaft durchaus nicht blos eine berechtigte Eigenthümlichkeit der würtembergischen Rindsgalle ist, geht daraus hervor, dass man dieselbe auch in Strassburg im Elsass, sowie in Königsberg in Preussen beobachtet hat.

In Bezug auf die dem Chemiker am nächsten liegende Vermuthung, die fragliche Eigenschaft der Galle möchte mit der Qualität der Nahrung zusammenhängen, habe ich bisher leider nur Widersprechendes in Erfahrung gebracht. Allerdings vermag der Umstand, dass die Leber von Kälbern, die nur Milchnahrung erhalten, eine andere Galle secernirt, als die Leber ausgewachsener, mit Vegetabilien gefütterter Thiere, einen Fingerzeig für die Richtung weiterer Forschungen zu bieten; allein, gerade welcher der vegetabilischen Futterstoffe alsdann die reichliche Bildung der Glykocholsäure veranlassen könnte, das zu ergründen ist mir bisher nicht möglich geworden. Schon mancherlei darüber auftauchende und von intelligenten Landwirthen ausgesprochene Vermuthungen (z. B. über den Einfluss der Malzfütterung) wurden alsbald wieder durch neue, entgegenstehende, Mittheilungen widerlegt. Am wahrscheinlichsten ist uns nach den neuesten Ermittelungen die Annahme geblieben, die Erscheinung möchte mit einer reichlichen Grummetfütterung zusammenhängen. Sollte vielleicht für eine reichlichere Secretion der Glykocholsäure die Einfuhr ähnlicher Futterstoffe Bedingung sein, wie für die reichere Ausscheidung von Hippursäure?

Rasch und exact dürfte sich die ganze Frage wohl nur durch Fütterungsversuche an Thieren entscheiden lassen, die mit einer Gallenfistel behaftet wären.[1])

[1]) Ich habe während der letzten Jahre, nachdem Hüfner auf die Ausscheidung der Glykocholsäure aus der Ochsengalle mittelst Salzsäure und Aether aufmerksam gemacht hatte, und nachdem auch mir diese Fällung der Glykocholsäure mit einer von Hüfner aus Tübingen mir freundlichst zugesandten Ochsengalle sofort gelungen war, viele Dutzend frischer Gallen am hiesigen Orte geschlachteter Ochsen und Kühe auf gleiche Weise behandelt, aber in keinem einzigen Falle Glykocholsäure ausgeschieden erhalten, auch nicht aus den hellbraun gefärbten Gallen. — Dabei ist mir aufgefallen, dass eben diese Gallen, nach dem Erhitzen mit Salzsäure und nach Entfernung des dunklen Harzkuchens, beim Abdampfen der salzsauren Flüssigkeit immer nur wenig Taurin und nur wenig Kochsalz lieferten. Eine einzige Ochsengalle von denen, welche ich früher in Marburg auf Taurin verarbeitete, gab mir damals mehr Taurin und Kochsalz, als sechs Gallen von Leipziger Ochsen.

2. Ueber die Trennung einiger wichtigen Gallenbestandtheile von einander.

Es ist schon früher[1]) bemerkt worden, dass, wenn nach dem Zusatze von Aether und Salzsäure zu frischer Galle die Gesammtmenge der letzteren in eine feste Krystallmasse verwandelt ist, die über dieser stehende Aetherschicht eine gelbe bis gelbbraune Farbe zeigt, welche von aufgelöstem Gallenfarbstoff herrührt; und dass ferner, wenn der Aether verdunstet ist, die solide Krystallmasse in ihrer obersten Schicht grün bis blaugrün gefärbt erscheint. Wie man sieht, bietet sich damit eine vortreffliche Gelegenheit zu einer zwar nicht quantitativ genauen, dafür aber sehr einfachen und für die Demonstration instructiven Trennung einiger wichtigen Gallenbestandtheile von einander.

Hat man nämlich zuerst die braune (nach längerem Stehen violette), gleichzeitig cholesterin- und fetthaltige Aetherschicht entfernt, alsdann die feste Krystallmasse mit viel eiskaltem Wasser aufgerührt, geschüttelt und auf's Filter gebracht, so erhält man als Filtrat eine schön grün gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit, aus welcher sich nun auch die Taurocholsäure und das Cholin mit Leichtigkeit gewinnen und isoliren lassen. Nach Versuchen, die Herr med. stud. Tesdorpf aus Jena in meinem Laboratorium anstellte, verfährt man zu letzterem Zwecke am besten in folgender Weise.

Ich hege die Vermuthung, dass der geringe Natrongehalt der bei Anwendung von Hüfner's Verfahren keine Glykocholsäure abscheidenden Gallen, mit dem geringen Gehalt an dieser Säure wie auch an Taurocholsäure, in mehr als zufälligem Zusammenhange steht, und dass das betreffende Vieh darum wenig von den Gallensäuren producirt, weil es ihm an dem, zur Erzeugung von gallensauren Natronsalzen in der Leber, nöthigen Kochsalz fehlt, d. h. weil es mit dem Futter nicht genug Kochsalz verabreicht erhält. — Es dürfte nicht schwer sein, durch vergleichende Versuche zu ermitteln, ob die Gallen der Ochsen, welche von früh an reichlich Kochsalz erhalten, reicher an gallensauren Natronsalzen sind, als von denjenigen, welche wenig oder kein Kochsalz in die Futterung bekommen. H. Kolbe.

[1]) Dies. Journ. [2] 10, 267.

Man wasche die auf dem Filter befindliche Krystallmasse so lange mit möglichst kaltem Wasser aus, als das Filtrat noch grün abläuft, neutralisire dann die vereinigten, sauer reagirenden Filtrate mit kohlensaurem Natron, dampfe sie bis zur Syrupconsistenz ein, versetze mit einer hinreichenden Menge von Thierkohle und extrahire die fest gewordene, auf dem Wasserbade getrocknete und hierauf pulverisirte Masse unter Anwendung der Filtrirpumpe möglichst mit kochendem Alkohol. Der Alkohol wird alsdann von dem wenig gefärbten Extracte abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und zu dieser Lösung Bleiessig im Ueberschusse gefügt. Nach kurzem Stehen setzt sich ein seideglänzendes, schwach gelbbraunes Bleipflaster (T) zu Boden, von welchem sich die überstehende Flüssigkeit (C) klar abgiessen lässt.

Wie man aus dem Niederschlage (T) die reine Taurocholsäure gewinnen kann, und dass es zweckmässig ist, nicht sie selbst, sondern ihr Natronsalz darzustellen, welches nach Zusatz von viel Aether zur alkoholischen Lösung allmählich in prächtigen, sternförmig gruppirten Büscheln auf dem Boden und an den Wänden des Glases auskrystallisirt, ist bekannt.

Aus der Flüssigkeit (C) gewinnt man das Cholin, nach Entfernung des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff und nach Verjagung eines Ueberschusses des letzteren durch mässiges Eindampfen des Filtrats, mittelst Zusatzes von Platinchlorid und Weingeist in Gestalt eines pulverförmigen Platindoppelsalzes alsbald in reichlicher Menge.

3. Ueber das Cholamid.
($C_{24}H_{41}NO_4$).

Die Bemühungen früherer Forscher, das Amid der Cholalsäure darzustellen, waren entweder, wie diejenigen Hoppe-Seyler's[1]), ganz fehlgeschlagen, oder hatten doch (siehe Baumstark's Versuche[2])) ein Ergebniss geliefert, das,

1) Dies. Journ. **89**, 272.
2) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 1186.

wenn gleich die erhaltenen analytischen Resultate mit den geforderten übereinstimmten, um der Formlosigkeit der gewonnenen Substanz willen nur wenig befriedigen kann; denn Baumstark beschreibt sein Amid nur als eine harzige, gelbliche Masse.

Ermuthigt durch unseren Reichthum an erforderlichem Material haben wir die Versuche zur Darstellung des Amids von Neuem aufgenommen. Wir thaten dies um so lieber, als es von vornherein nicht als unmöglich erschien, dass mit Hülfe des Cholamids auch einmal die Synthese der Glykocholsäure ausserhalb des Organismus gelingen werde.

Darstellung der Cholalsäure und des Cholalsäureäthers.

Zur Gewinnung der erforderlichen Cholalsäure diente uns nicht die frische Galle, sondern gut gereinigte Glykocholsäure.

Mein Assistent, Herr Dr. O. Hartmann, hat nach mehrfach variirten Versuchen gefunden, dass die Ausbeute an reiner Cholalsäure am grössten wird, wenn man zu je 50 Grm. Glykocholsäure 200 Grm. Aetzbaryt und 6 Liter Wasser bringt und das Gemisch etwa 16 Stunden lang im Sieden erhält. Die Lösung wird am Ende heiss filtrirt, aber erst nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Die Cholalsäure fällt dann meist sandig aus. Nach mehrmaligem Auswaschen mit warmem Wasser wird sie in heissem Alkohol gelöst, aus dem sie binnen Kurzem in prachtvollen hirsekorn- bis linsengrossen Oktaëdern oder auch Tetraëdern auskrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Säure betrug in den meisten Fällen etwa 80 % der theoretischen Menge.

Bei der Darstellung des Cholalsäureäthers haben wir dieselben Erfahrungen wie Herr Tappeiner[1]) gemacht. Längeres Stehenlassen der mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung wirkte jederzeit schädlich. Nach mannich-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1285.

fachen Versuchen des Herrn Dr. O. Hartmann scheint uns jetzt folgendes Verfahren am meisten empfehlenswerth:

20 Theile Cholalsäure werden in 140 Theilen kalten 90procentigen Alkohols gelöst und in diese Lösung ein Strom gut getrockneter Salzsäure bis zur Sättigung, aber mit der Vorsicht eingeleitet, dass jegliche Erwärmung vermieden wird. Erwärmt sich nämlich die Lösung, so tritt sehr bald eine Trübung, auch wohl eine röthliche Färbung auf, und anstatt des krystallinischen Aethers scheidet sich hinterher viel mehr von einem harzartigen, nicht zur Krystallisation zu bringenden Produkte aus. Die mit Salzsäure gesättigte Lösung verdünnt man nun sofort, unter abermaliger Vermeidung aller Erwärmung, mit dem gleichen Volumen starken Alkohols, und lässt hierauf je 100 Cc. von dieser verdünnten Lösung (eher weniger als mehr) in dünnem Strahle in ca. 1 Liter kalten Wassers fliessen. Schon nach wenigen Stunden zeigen sich in der anfangs milchig getrübten Flüssigkeit lange Nadelbüschel, und nach mehreren Tagen ist deren Menge bereits so gross, dass sie sich bequem auf einem feinen Seietuch sammeln und sauber auswaschen lassen. Nach mehrmaligem Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wird die Substanz ganz rein und zeigt nach dem Trocknen über Schwefelsäure alle die Eigenschaften, die Hoppe-Seyler und später Tappeiner beschrieben haben.

Zur Darstellung des Amids aus dem Aether und weingeistigem Ammoniak erwies sich eine zweitägige Erwärmung im zugeschmolzenen Rohre bis auf 120° in der That als ungenügend; aber auch ein mehrtägiges Erwärmen bis auf 150° gab unbefriedigende Resultate; denn anstatt der gewünschten Krystalle schied sich am Ende abermals viel von einer harzigen Masse aus. Wir erhielten endlich reichliche Mengen eines krystallinischen Amids, als wir reinsten Cholalsäureäther mit möglichst concentrirtem alkoholischen Ammoniak gegen 6 Tage lang im zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzten, hierauf den Röhreninhalt mit ungefähr 9 Thln. Wasser verdünnten, aufkochten und filtrirten. Beim Erkalten

der Lösung schieden sich prachtvolle, seideglänzende Nadeln aus, die in der That das gewünschte Amid darstellten.

Bei der Elementaranalyse und zwar Verbrennung mit Kupferoxyd ergaben:

1) 0,3985 Grm. der im Wasserstoffstrome bei 115° getrockneten Substanz 1,0360 Grm. Kohlensäure und 0,3702 Grm. Wasser;
2) 0,4010 Grm. der erst geschmolzenen, nachher erkalteten Substanz 1,0413 Grm. Kohlensäure und 0,3665 Grm. Wasser;
3) 0,5785 Grm. derselben Substanz, wie in 2), 18,4 Cc. Stickgas, gemessen bei 5° und 740 Mm. Barometerstand;
4) 0,2305 Grm. der bei 115° im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz 8,1 Cc. Stickgas, bei 8° und 722 Mm. Barom.

	Berechnet.			Gefunden.			
				1.	2.	3.	4.
C_{24}	= 288	=	70,76 %	70,89	70,76	—	—
H_{41}	= 41	=	10,07 „	10,32	10,14	—	—
N	= 14	=	3,43 „	—	—	3,78	3,46
O_4	= 64	=	15,74 „	—	—	—	—
			100,00				

Das Cholamid ist sehr hygroskopisch. Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, weniger leicht in Aether; in Wasser, selbst in siedendem, schwer und fällt daraus beim Erkalten sogleich in grossen Nadeln wieder aus. Die Lösungen reagiren neutral.

Der Schmelzpunkt der bei 115° im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz liegt bei 130°.

Tübingen, im März 1879.

Ueber die Quelle der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser;

von

Oscar Loew.

Die Frage nach dem im Wiesenheu enthaltenen Körper, welcher zur Bildung von Hippursäure im thierischen Organismus Veranlassung giebt, ist bis jetzt trotz vieler Un-

ich höre, auf mehreren landwirthschaftlichen Versuchsstationen Heuuntersuchungen seit längerer Zeit im Gange sind.

Beim Menschen hat man erhebliche Hippursäuremengen im Harn nach dem Genuss mancher Obstarten und Beerenfrüchte wahrgenommen; es lag daher der Schluss nahe, dass diese China- oder Benzoësäure enthalten möchten. Als ich nun vor einiger Zeit auf Veranlassung Nägeli's eine Untersuchung der Preisselbeeren unternahm, da dieser Forscher das Vorhandensein einer gährungsfeindlichen Substanz darin positiv voraussagte, weil diese Beeren in auffallendem Grade der Gährung und Fäulniss widerstehen, fand ich in der That Benzoësäure in denselben vor. Destillirt man den ausgepressten Saft wiederholt mit Wasser, sättigt das schwach saure Filtrat mit kohlensaurem Natron und versetzt die auf ein kleines Volum eingeengte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man einen Krystallbrei von Benzoësäure. Sämmtliche Eigenschaften, Schmelzpunkt und Silbergehalt des Silbersalzes liessen über die Natur der Säure nicht den mindesten Zweifel. Das Filtrat von der ausgeschiedenen Benzoësäure enthielt eine kleine Menge Ameisensäure.

Physiologisches Institut zu München, 6. April 1879.

Ueber die Constitution des Dichlorazophenols;

von

R. Schmitt.

Die Verbindung, welche ich in Gemeinschaft mit Bennewitz aus dem salzsauren Paramidophenol vermittelst einer Chlorkalksolution darstellte, und die von uns als „Orthobichlorazophenol“ beschrieben wurde (dies. Journ. [2] 8, 1), hat neuerdings R. Hirsch einer weiteren Untersuchung unterworfen und gefunden, dass dieses Derivat des Paramidophenols sich durch Salzsäure glatt in Dichloramidophenol

kleinen Körnern auskrystallisirt. Dieselbe ist noch nicht vollkommen rein, weshalb ihre Salze auch verhältnissmässig schwierig krystallisiren, und eine Analyse unterblieb. Doch kann nach dem ganzen Verhalten kein Zweifel herrschen, dass hier Chinasäure vorliegt. Mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelt sich der an Jod und Jodoform erinnernde Geruch des Chinons. Bei der trocknen Destillation geben die Salze einen starken Geruch nach Phenol. In neutraler Lösung wird Silbernitrat beim Erwärmen rasch reducirt. Bleiessig giebt auch in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag, während das neutrale Bleisalz und fast alle übrigen Salze leicht löslich sind. Charakteristisch steht die ausserordentliche Leichtlöslichkeit der meisten ihrer Salze in Wasser, ihrer Unlöslichkeit in verdünntem Alkohol gegenüber, indem schon aus verhältnissmässig verdünnten Lösungen ein kleiner Alkoholzusatz die Salze in Form zusammenballender klebriger Massen fällt.

Ob Chinasäure die einzige Quelle der Hippursäure darstellt oder ob noch andere gleich wirkende Stoffe im Heu enthalten sind, will ich jetzt nicht entscheiden. Jedenfalls verdient die Angabe Weiske's, dass Heu selbst nach Behandlung mit verdünntem Kali noch bis zu einem gewissen Grade die Fähigkeit besitzt, Hippursäure zu bilden, während eine solche mit verdünnter Schwefelsäure dieselbe aufhebt, weitere Beachtung. Die Futtergräser verdienen ohne Zweifel eine genauere chemische Untersuchung; sie enthalten sicherlich noch manche Verbindungen von hohem Interesse. So erhielt ich nach dem Entbleien des Filtrats vom oben erwähnten Bleiessigniederschlage und Eindampfen, zuletzt eine Ausscheidung von ölartigen Tröpfchen, die sich leicht in Alkohol lösten und intensiv bitter schmeckten. Aether nahm beim Schütteln aus der eingeengten wässrigen Flüssigkeit einen Körper auf, der zwar nicht krystallisirt, aber doch seinem ganzen Verhalten nach Interesse darbietet. Ferner enthält die Flüssigkeit neben etwas Gummi und Zucker noch Amidosäuren, welche vielleicht als Vorstufen der Proteïnstoffe nähere Berücksichtigung verdienen. Vom weiteren Studium dieser Prodnkte nehme ich indess Abstand, da, wie

der Luft abzuschneiden, die sichtbar nachtheilig wirkte, und dampften zur Trockne ein, hierauf lösten wir den Rückstand in wenig heissem Wasser und entfernten das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff. Das vollständig farblose Filtrat von Schwefelzinn wurde unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, um die Luft abzuhalten, bis zur Krystallisation eingedampft. Auf diese Weise erhielten wir das salzsaure Paramidochlorphenol; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, und da die wässrige Lösung sich an der Luft bräunt, so hält es schwer, es in gut krystallisirtem Zustande darzustellen. Unter dem Mikroskop erscheint es in gleichförmig wavelittartig gruppirten Nadeln. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung, und das sonstige Verhalten des Salzes liess uns keinen Zweifel, dass wir ein gechlortes Amidophenol unter Händen hatten. Wir sind im Augenblick noch mit der Untersuchung der Base und ihrer Umsetzungsprodukte beschäftigt.

Nach diesem Resultat lag die Frage nahe, ob in gleicher Weise, wie das Parazophenol durch Salzsäure in gechlortes Oxyanilin, auch das Azobenzol in ein gechlortes Anilin übergeführt werde. Hr. Dr. Siepermann hat auf meine Veranlassung Azobenzol in zugeschmolzenen Röhren mit conc. Salzsäure auf 130° erhitzt und gefunden, dass sich das Azobenzol in ziemlich complicirter Weise umlagert, denn neben einem Harz bildet sich hauptsächlich (wie dieses schon Zinin feststellte) salzsaures Benzidin, ausserdem aber Anilin und nicht unbedeutende Mengen Parachloranilin und noch eine weitere, bis jetzt nicht näher untersuchte Base. Wir behalten uns den detaillirten Bericht über diese Versuchsreihe vor und constatiren nur, dass auch das Azobenzol durch Salzsäure in gechlortes Anilin überzuführen ist.

Da somit der Beweis erbracht ist, dass die Azokörper durch Salzsäure in gechlorte Amide umgesetzt werden, so könnte die von R. Hirsch beobachtete Reaction der Salzsäure auf mein fragliches Derivat des Paramidophenols weder als Beweis für die Unrichtigkeit meiner früheren Annahme, noch als endgültige Bestätigung der Ansicht, dass der Körper Chlorchinonimid sei, gelten.

Es mussten deshalb, da die Moleculargrösse der Verbindung nicht durch ihre Dampfdichte zu controliren ist, weil sich dieselbe, wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, unter schwacher Verpuffung zersetzt, noch weitere Daten, die über die Constitution Aufschluss lieferten, gesammelt werden.

Wenn sich aus dem salzsauren Paramidophenol durch die Einwirkung von Chlorkalklösung Dichlorazophenol bilden würde, so verliefe die Reaction nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\(OH)\\NH_2\end{matrix}\right. + 4\,Cl_2 = \begin{matrix}C_6H_3Cl\,(OH)\,N\\C_6H_3Cl\,(OH)\,N\end{matrix} + 6\,HCl,$$

bildet sich aber Chlorchinonimid, so vollzieht sich die Umsetzung gemäss nachstehender Reactionsformel:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\OH\\NH_2\end{matrix}\right. + 2\,Cl_2 = C_6\begin{matrix}H_3\\Cl\\O>\\NH\end{matrix} + 3\,HCl.$$

Es musste deshalb, wenn man das Paramidophenetol statt des Paramidophenol in die Reaction einführte, in dem ersten Falle Dichlorazophenetol entstehen:

$$2\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + 4\,Cl_2 = \begin{matrix}C_6H_3Cl\,(OC_2H_5)\,N\\C_6H_3Cl\,(OC_2H_5)\,N\end{matrix} + 6\,HCl,$$

im letzteren Falle würde sich, gleich wie bei dem Paramidophenol Chlorchinonimid bilden, aber neben Salzsäure Chloräthyl:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + 2\,Cl_2 = C_6\begin{matrix}H_3\\Cl\\NH\\O>\end{matrix} + 2\,HCl + C_2H_5Cl.$$

Ich habe von diesem Gesichtspunkt aus in Gemeinschaft mit Hrn. Römcke auf reines salzsaures Paramidophenetol Chlorkalksolution einwirken lassen, indem wir genau so operirten, wie bei meiner früheren Darstellung des fraglichen Körpers. Der Process verlief ganz in derselben Weise. Die Flüssigkeit färbt sich beim ersten Zusatz von Chlorkalklösung tief violett. Die Farbe verschwindet bei einem gewissen

Punkt und springt in's Gelbliche über, und das Umsetzungsprodukt scheidet sich als Krystallbrei aus. Das Freiwerden von Chloräthyl bei der Reaction konnte in keinem Falle constatirt werden. Zur Bestätigung der Identität des Reactionsproduktes mit dem Derivat aus Paramidophenol wurde dasselbe mit Wasserdämpfen destillirt und aus Eisessig, nach der Angabe von Hirsch, umkrystallisirt; so gereinigt hat es den Schmelzpunkt von 86°, und die Analyse stimmte vollkommen mit Chlorchinonimid überein.

Dieses gleichartige Verhalten des Paramidophenetols mit dem Paramidophenol bei der Einwirkung von Chlorkalk liefert einen wichtigen Beleg für die Richtigkeit der Hirsch'schen Auffassung, dass der von mir im Jahre 1874 als Orthodichlorazophenol beschriebene Körper als Chlorchinonimid $C_6 \begin{cases} Cl \\ H_3 \\ O> \\ NH \end{cases}$ aufzufassen ist.

Der chinonartige Charakter des Körpers war mir damals keineswegs entgangen, wie ich dieses auch in der speciellen Beschreibung hervorgehoben habe, aber das ausserordentlich ähnliche Verhalten des salzsauren Anilins gegen Chlorkalksolution, dasselbe wird zunächst auch durch dieses Reagens, wie bekannt, tief violett gefärbt und dann partiell in Azobenzol übergeführt[1]), bestimmte mich zu der Annahme, dass aus dem Paroxyanilin, wie aus dem Anilin, bei der gleichen Reaction eine Azoverbindung entstanden sei. Dazu kam noch, dass ich mich auf eine falsche Beobachtung, nach welcher der Stickstoff nur volumetrisch zu bestimmen sei, da die Verbindung mit Natronkalk geglüht kein Ammoniak entwickle, stützte; ich habe jetzt diese Angabe selbst controlirt und gefunden, dass der Stickstoff beim Glühen des Chlorchinonimids mit Natronkalk als Ammoniak frei wird.

---

[1]) Diese Reaction gelingt freilich nur dann in befriedigender Weise, wenn man Anilin, im Chloroform gelöst, auf Chlorkalk, der mit diesem Lösungsmittel verdünnt wurde, einwirken lässt (dies. Journ. [2] **18**, 195).

So wenig nun, wie die Endprodukte bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Anilin und Paramidophenol identisch sind, so wenig können auch die primär bei der Reaction in beiden Fällen auftretenden violetten Farbstoffe gleichen chemischen Charakter haben. Höchst wahrscheinlich ist derjenige, welcher aus dem Paramidophenol entsteht, Chinhydronamid $C_6H_4\underset{NH_2}{\overset{-O-}{}}\underset{NH_2}{\overset{O-}{}}H_4C_6$ oder Dichlorchinhydronamid. Leider ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, denselben rein darzustellen, ebenso sind die Versuche, das Chinonimid durch einfache Oxydationsmittel, ohne dass gleichzeitig eine Chlorirung eintreten kann, aus dem Paramidophenol zu gewinnen, ohne Resultat geblieben. Dabei habe ich mit Dr. Siepermann die Beobachtung gemacht, dass die einfachste Weise, das Paramidophenol in Chinon umzuwandeln, folgende ist: Man löst das schwefelsaure Paramidophenol in Wasser auf und säuert die Lösung mit etwas Schwefelsäure an, und trägt nun nach und nach unter kräftigem Umschütteln Bleisuperoxyd ein, bis die anfangs auftretende violette Farbe verschwunden ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und das Bleisulfat scheidet sich ab, man hat nach Beendigung der Reaction, die sich in kürzester Zeit vollzieht, nur nöthig, das Chinon mit Aether auszuschütteln, es krystallisirt dann beim Verdunsten des Aethers vollkommen rein aus, und die Ausbeute ist fast die theoretisch berechnete.

Dresden, chem.-analyt. Laborat. des Polytechnikums.

Ueber einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol;

von

G. Fischer.

Nachdem Glaser nachgewiesen, dass durch übermangansaures Kali das Anilin in Azobenzol überzuführen ist[1]),

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 308.

und R. Schmitt erst kürzlich gezeigt hat, dass diese Bildung des Azobenzols durch Einwirkung von Chlorkalk auf Anilin in ziemlich glatter Weise sich vollzieht (dies. Journ. [2] 18, 195), so lag der Gedanke nahe, auf dieselbe Art auch aus den Amidophenolen (Oxyanilinen) die entsprechenden Azophenole darzustellen. Bei dem Paramidophenol gelingt dieses nicht, weil dasselbe durch jenes Oxydationsmittel entweder in Chlorchinonimid oder Chinon umgewandelt wird. Um so mehr Reiz hatte es, durch Versuche festzustellen, in welcher Weise das Orthoamidophenol sich gegen Oxydationsmittel verhalte. Ich habe in dieser Richtung gearbeitet und bis jetzt festgestellt, dass das Orthoamidophenol durch oxydirend wirkende Agentien nicht in das entsprechende Azophenol überzuführen ist; jedoch ist es mir gelungen, auf diese Weise einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol darzustellen. Ich theile die von mir gewonnenen Resultate, obgleich dieselben keineswegs abschliessend sind, schon jetzt mit, weil ich die Arbeit unterbrechen muss.[1])

Zunächst liess ich Chlorkalklösung auf wässriges salzsaures Orthoamidophenol einwirken, und zwar in folgenden Verhältnissen. 40 Grm. von dem Salz löste ich in 500 Cc. Wasser und setzte zu dieser Lösung nach und nach 20 Grm. 25 proc. Chlorkalk, der mit etwas Wasser angerührt war. Es trat dabei anfangs eine violette Färbung ein, die später einer braunschwarzen Platz machte, ohne dass aber die Abscheidung eines Produktes erfolgte. Lässt man aber die Mischung mehrere Stunden stehen und erhitzt sie dann zum Kochen, so scheidet sich unter starkem Aufschäumen eine schwarzbraune humusartige Masse aus. Die Bemühungen, durch Lösungsmittel aus dieser Substanz eine einheitliche Verbindung abzuscheiden, waren erfolglos; dieselbe löst sich zwar in conc. Schwefelsäure mit schmutzig rothvioletter Farbe, ebenso mit gelber Farbe in Salzsäure, Aether und Alkohol, aber beim Verdampfen der letzteren Lösungen schied sich wieder die braune amorphe Masse ab. Ich habe

[1]) Die weitere Untersuchung des Farbstoffs wird in meinem Laboratorium fortgesetzt. R. Schmitt.

über die chemische Zusammensetzung dieses Körpers, der jedenfalls ein Gemenge ist, keine weiteren Feststellungen gemacht, aber es ist mir gelungen, aus demselben durch einfaches Erhitzen einen schön krystallisirten Farbstoff abzuscheiden. Zu dem Zweck wurde die braune amorphe Substanz abfiltrirt, mit heissem Wasser längere Zeit ausgewaschen und dann getrocknet, das so präparirte schwarze Pulver erhitzte ich in einer kleinen Porzellanschale sehr allmählich, zuerst erweicht dasselbe zu einem Teig, der sich beim weiteren Erhitzen aufbläht unter Entwicklung von Dämpfen, welche sich an den Wänden eines übergestürzten Trichters in blendend weissen Nadeln verdichten — freies Orthoamidophenol —, später aber treten granatrothe Nadeln als Sublimat auf, die zum grössten Theil auf den kohligen Rückstand aufsitzen. Die Krystalle wurden mechanisch von diesem getrennt und dann, um sie von dem Orthoamidophenol zu befreien, mit Aether behandelt, in diesem löst sich das letztere sehr leicht, während die neue Verbindung fast ungelöst bleibt. Durch mehrmaliges Sublimiren wurde die Substanz vollständig gereinigt, die Ausbeute war aber ausserordentlich gering.

Ich versuchte deshalb statt des Chlorkalks mit anderen Oxydationsmitteln auf Orthoamidophenol zu wirken, denn dass die Bildung der Verbindung auf einer Oxydation beruht, ging daraus hervor, dass auch bei der Sublimation von solchem salzsauren Orthoamidophenol, welches bei längerem Aufbewahren durch die Luft ganz geschwärzt war, geringe Mengen der rothen Nadeln auftreten, während das reine weisse salzsaure Salz unzersetzt sublimirt. Bei Anwendung von übermangansaurem Kali, Bleisuperoxyd und Eisenchlorid wurden keine günstigeren Resultate wie beim Chlorkalk erzielt, dagegen leistete mir rothes Blutlaugensalz bessere Dienste. Nach mehrfachem Ausprobiren fand ich, dass die Reaction mit diesem Salz den besten Verlauf nimmt, wenn eine Lösung von 15 Thln. rothes Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser mit einer Auflösung, welche in 300 Thln. Wasser 10 Thle. salzsaures Orthoamidophenol enthielt, nach und nach gemischt wird; die Flüssigkeit wurde dann in einem geräumigen Kolben erhitzt, es tritt auch hier

starkes Aufschäumen unter Entbindung von Blausäure ein, und gleichzeitig scheidet sich ein schiefergrauer Niederschlag ab. Derselbe wurde, nachdem die Flüssigkeit ruhig kochte, abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die weissgraue Masse liefert bei der Sublimation, die auf die oben beschriebene Weise ausgeführt wurde, die rothen Nadeln, welche die Trichterwände filzartig umzogen. Die Reinigung derselben geschah wieder durch Auswaschen mit Aether und wiederholtes Sublimiren. Die Ausbeute betrug 5 % von der angewandten Menge des salzsauren Amidophenols.

Die neue Verbindung sublimirt, auf 241° erhitzt, vollständig, ohne vorher zu schmelzen, der gelbgrüne Dampf lässt sich leicht zu den granatrothen Nadeln verdichten. Dieselben sind in kaltem Wasser ganz unlöslich, sie lösen sich wenig in heissem, aus der heissen wässrigen Lösung scheiden sie sich beim Erkalten wieder unverändert ab. Schwer löslich sind sie auch in Alkohol, Aether und Chloroform, diese Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht rosa gefärbt mit grüner Fluorescenz, letztere zeigt sich besonders in Benzol, in welchem die Substanz sich noch am besten auflöst.

Der neue Körper hat schwach basische Eigenschaften, denn er löst sich in allen Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe, jedoch sind die Salze nicht sehr beständig, sie zerlegen sich schon beim Verdünnen der sauren Lösungen mit Wasser unter Abscheidung der ursprünglichen Substanz. Es gelingt jedoch, die Salze krystallisirt darzustellen, denn sobald man die rothen Nadeln mit conc. Säure übergiesst, so tritt zunächst, unter Entwicklung der prachtvollen Farbe, Lösung ein; sehr bald aber erfolgt die Krystallisation des Salzes. So lässt sich namentlich das salzsaure Salz auf diese Weise in schönen, grünen, goldglänzenden Nadeln erhalten, dasselbe löst sich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe, aber auch aus dieser Lösung scheidet sich bald die freie Base ab, diese Zerlegung des Salzes tritt bei Zusatz von Wasser sofort ein. Am unbeständigsten scheint das essigsaure Salz zu sein; dampft man die stark saure Lösung dieses Salzes

ein, so erhält man einen tiefvioletten, metallisch glänzenden Rückstand, der sich, wie die Rosanilinsalze, mit tief kirschrother Farbe in Wasser löst. Sehr charakteristisch für die Verbindung ist die rein indigoblaue Farbe, die sich sofort beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure entwickelt.

Die Analyse wurde einmal mit Substanz ausgeführt, die vermittelst Chlorkalk dargestellt war, dann mit solcher, die durch rothes Blutlaugensalz erhalten wurde, und schliesslich auch von einer Menge, die aus dem salzsauren Salz durch Abspaltung mit Wasser regenerirt wurde. In allen Fällen waren die Objecte der Analyse bei 100° getrocknet.

0,098 Grm. Substanz, durch Chlorkalk dargestellt, lieferten bei der Verbrennung 76,3 % C und 4,37 % H.

0,2362 Grm. Substanz, vermittelst Blutlaugensalz erhalten, lieferten 76,022 % C und 4,19 % H.

0,1816 Grm. Substanz, aus dem salzsauren Salz durch Wasser abgespalten, lieferten 76,24 % C und 4,32 % H.

Ferner wurden zwei Stickstoffbestimmungen nach der Dumasschen Methode ausgeführt, aber nur von der durch rothes Blutlaugensalz dargestellten Substanz.

0,2505 Grm. Substanz lieferten 10,8 und 0,1582 Grm. 11,3 % N. Das Mittel aus dieser Analyse ist:

C	76,18
H	4,23
N	11,11
O	8,48
	100,00

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel $C_{24}H_{10}N_3O_2$, denn diese verlangt:

C	76,15
H	4,29
N	11,05
O	8,51
	100,00

Eine weitere Untersuchung dieses Farbstoffes wird über die chemische Constitution Aufschluss liefern; die bisher gewonnenen Daten geben in dieser Beziehung noch keinerlei Anhalt.

Dresden, chem.-analyt. Laborat. des Polytechnikums.

Einige Beobachtungen über die graue Modification des Zinns;

von

Arnulf Schertel.

Als vor Kurzem in dem Dome zu Freiberg eine vermauerte Fensternische geöffnet wurde, fand man in derselben eine wohl erhaltene Holzschachtel, welche eine Medaille und eine Anzahl Ringe enthielt. Die Schachtel mochte drei bis vier Hundert Jahre in der Nische gelegen haben. Das Rütteln derselben beim Wegtragen von der Fundstelle genügte, um Medaille und Ringe in eine grosse Menge Stücke zu zerbrechen; einige derselben kamen durch die Gefälligkeit des Herrn Stadtbaumeister Börner in meinen Besitz.

Die Ringe, welche etwa 15 Millim. Durchmesser und 2 Millim. Stärke haben, sind gleich der Medaille gegossen. Die Farbe ist röthlich bleigrau, der Bruch uneben, an einigen Stücken deutlich stenglig. Das Metall ist Zinn von grosser Reinheit, es ist frei von Blei und enthält nur Spuren von Eisen und Schwefel. Es ist so brüchig geworden, dass es sich zwischen den Fingernägeln zerbröckeln lässt. Durch blosses Uebergiessen mit heissem Wasser erhalten die Stücke sofort eine hellere Farbe und eine sehr bedeutend stärkere Cohäsion. Kräftiger Druck oder Schlag lassen gleichfalls die weissere Farbe hervortreten. Das Zinn hat sonach jene moleculare Veränderung erlitten, welche O. L. Erdmann[1]) an Orgelpfeifen aus bleihaltigem Zinn und J. Fritzsche[2]) in Petersburg an Blöcken von Bancazinn beobachtet haben. Als bemerkenswerth hebe ich noch hervor, dass keines der von mir untersuchten Stücke eine Neigung zum Zerklüften und Zerfallen besitzt. Die Ringform, vielleicht auch das rasche Erstarren der kleinen Gussstücke haben den Metalltheilchen gestattet, trotz der Structurveränderung cohärent zu bleiben.

---

1) Dies. Journ. 52, 428.

2) Mém. de l'Acad. Imp. de St. Petersbourg [7] 15.

Fritzsche hat eine Bestimmung des specifischen Gewichts des zerfallenen Bancazinns unterlassen, weil er fürchtete, aus den zahllosen feinen Klüften die anhaftende Luft nicht entfernen zu können. Doch war ihm die bedeutende Volumverminderung nicht entgangen, welche das graue zerfallene Zinn beim Erwärmen im Wasserbade erleidet. Dieselbe war sehr deutlich sichtbar, als er von zwei gleich grossen, mit dem Zinnpulver vollgerüttelten Stöpselgläsern das eine der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt hatte. Und als er dieses, nun weisser gewordene Zinn in eine Temperatur unter dem Erstarrungspunkte des Quecksilbers brachte, sah er das Pulver die frühere dunkle Farbe wieder annehmen, und das Glas konnte nun umgestürzt werden, ohne dass das Zinn herausfiel. Auch aus Erdmann's Beschreibung erhellt der bedeutende Volumunterschied zwischen dem grauen und dem gewöhnlichen Zinn. Die von ihm untersuchten Orgelpfeifen waren nicht in ihrer ganzen Masse verändert, sondern erschienen mit zahlreichen blätterartigen Auftreibungen bedeckt, welche sich gleich flachen Blasen erhoben. Die grösste dieser Auftreibungen hatte etwa $1^1/_2$ Zoll Durchmesser und ihr Scheitel erhob sich $^1/_2$ Zoll über die unveränderte Zinnfläche.

Da das mir vorliegende Zinn fast frei von Klüften ist, so standen einer Ermittelung seines specifischen Gewichts keine Bedenken entgegen. Um die Stückchen von anhaftender Luft zu befreien, wurde die abgewogene Menge derselben im Pyknometer mit absolutem Alkohol übergossen und im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur anhaltend ausgekocht; der Alkohol wurde darauf durch Wasser verdrängt. Das Ergebniss der Bestimmungen war ein überraschendes.

I.	1,7835	Grm.	ergaben bei	19°	das	spec.	Gew.	= 5,809.
II.	1,7835	„	„	19°	„	„	„	= 5,781.
III.	1,0445	„	„	19,5°	„	„	„	= 5,802.

Die Pyknometer sammt den Zinnstückchen wurden dann in heisses Wasser gestellt und noch einige Zeit darin gelassen, nachdem die hellere Farbe aufgetreten war. Die hierauf ausgeführten Bestimmungen ergaben:

IV. mit 1,8380 Grm. bei 15° das spec. Gew. = 7,280.
V. „ 1,0445 „ „ 19° „ „ „ = 7,304.

Die graue Modification nimmt also durch Erwärmen die Dichtigkeit des geschmolzenen Zinns an. Die Differenz der specifischen Gewichte ist = 1,5.

Herr Bergrath Winkler hatte die Güte, mir eine Quantität graues Zinn zur Verfügung zu stellen, welches er von Fritzsche aus Petersburg erhalten hatte, und welches ganz zu Sand zerfallen war. Die Untersuchung des specifischen Gewichts desselben geschah mit der oben geschilderten Vorsicht.

VI. 1,4570 Grm. ergaben das spec. Gew. = 6,020 bei 19°.
VII. 1,0910 „ „ „ „ „ = 6,002 „ 19°.
VIII. 1,4555 „ „ „ „ „ = 5,930 „ 12,5°.

Nach dem Erwärmen in kochendem Wasser zeigte das Petersburger Zinn das spec. Gew. 7,24—7,27.

Der Unterschied der Dichtigkeiten des in Freiberg gefundenen Zinns und des zerfallenen Bancazinns ist augenfällig. Ich bin nicht im Stande, diese Verschiedenheit genügend zu erklären, welche noch in anderer Weise sich zu erkennen giebt. Eine zufällige Beobachtung veranlasste mich, die Temperatur genauer festzustellen, bei welcher die graue Modification in die weisse übergeht. Eine Probe des zerfallenen Bancazinns wurde in einer mit Rückflusskühler verbundenen Kochflasche den Dämpfen von kochendem wasserfreiem Aether ausgesetzt. Die Temperatur erhielt sich constant auf 35°. Das Zinn wurde allmählich lichter an Farbe, und als es nach etwa $1^1/_2$ Stunden aus dem Dampfe genommen wurde, war sein spec. Gew. auf 7,23 gestiegen. Hierauf wurde eine Quantität des grauen Zinns von Freiberg auf gleiche Weise im Aetherdampfe erwärmt und nach drei Stunden das spec. Gewicht bestimmt. Es war noch 5,77 und auch an der Farbe keine Veränderung zu bemerken. Als statt des Aethers Aceton angewendet wurde, konnte man schon vor Beginn des Siedens bei etwa 50° das Auftreten der helleren Farbe bemerken, und nachdem das Zinn kurze Zeit der Temperatur von 59° ausgesetzt war, hatte es das spec. Gewicht 7,279 gewonnen.

Um einen Unterschied im chemischen Verhalten der grauen und weissen Modification des Zinns zu ermitteln, wurde nur ein Versuch angestellt. Zwei grössere Bruchstücke von Ringen wurden je an einem Ende mit Platindraht umwickelt, und nachdem das eine Stück durch kochendes Wasser in weisses Zinn verwandelt war, mit einem Multiplicator in Verbindung gesetzt. Die graue Modification verhielt sich gegen die weisse elektronegativ beim Eintauchen in verdünnte Kalilauge, Salzsäure und Schwefelsäure, elektropositiv in verdünnter Salpetersäure. Das graue Zinn ist also etwas passiv.

Rammelsberg[1]) sucht den Dimorphismus des Zinns zu begründen, gestützt auf die Volumgewichte des aus einer Lösung galvanisch gefällten Metalles (7,16) und des geschmolzenen (7,29). Er hat auch das Volumgewicht einer von Fritzsche erhaltenen Probe des zerfallenen Zinns bestimmt und dasselbe 7,195 gefunden; nach dem Einschmelzen ward es 7,31. Er zieht daraus den Schluss, dass das geschmolzene Zinn durch niedere Temperatur in dieselbe viergliedrige Form übergehe, welche es auch bei einer Reduction auf nassem Wege annimmt. Nach meinen Beobachtungen muss jedoch angenommen werden, dass Rammelsberg bei seiner Bestimmung eine in gewöhnliches Zinn zurückverwandelte Probe in Händen gehabt habe. Aus meinen Bestimmungen geht auch hervor, dass das Zinn, wenn es aus der grauen Modification durch gelindes Erwärmen in die weisse übergeführt wird, die Dichtigkeit des geschmolzenen Metalles annimmt, wenigstens dann, wenn es aus dem letzteren Zustande in den des grauen übergegangen war. Eine Probe des zerfallenen Bancazinns, für welches ich nach dem Erwärmen in Wasser das Volumgewicht 7,24—7,27 gefunden habe, zeigte nach dem Einschmelzen das Volumgewicht 7,24.

Schliesslich sei noch der sonderbaren Thatsache gedacht, dass in der erwähnten Holzschachtel unter den grau und

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 3, 724.

brüchig gewordenen auch fünf Ringe gefunden wurden, welche die Farbe und Eigenschaften des gewöhnlichen Zinns besassen.

Freiberg i. S., April 1879.

Notiz über Malonsäure;

von

Heinrich von Miller.

In der Absicht, die Malonsäure näher zu untersuchen, prüfte ich zuerst, welches Verfahren die beste Ausbeute davon liefere. Ich fand, dass Behandlung von wässrigem monochloressigsaurem Kali mit Cyankalium und Zersetzen des cyanessigsauren Kalis mit Kalihydrat am schnellsten und besten zum Ziele führt.

Auf eine concentrirte Lösung von monochloressigsaurem Kali wirkt Cyankalium sehr energisch ein, die Flüssigkeit erhitzt sich von selbst bis zum heftigen Kochen. Um eine möglichst reine Säure zu erhalten, ist es vor Allem wichtig, keinen, oder nur einen ganz geringen Ueberschuss von Cyankalium zu nehmen; denn bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses färbt sich die Lösung sofort braun, welche Farbe dann auch der resultirenden Malonsäure anhaftet.

Die berechneten Mengen sind: Auf 100 Grm. Monochloressigsäure 68,8 Grm. Cyankalium und 59,3 Grm. Aetzkali.

I. Versuch. 100 Grm. Monochloressigsäure wurden in einer Schale in 200 Grm. Wasser gelöst und mit circa 75 Grm. kohlensaurem Kali neutralisirt. Hierauf wurden 70 Grm. Cyankalium zugesetzt und gelinde erwärmt. (Das angewendete Cyankalium, von Kahlbaum in Berlin bezogen, enthielt ungefähr 98 % reines Cyankalium.) Die Flüssigkeit geräth in heftiges Kochen, und die Reaction ist bald beendet; die Lösung bleibt nahezu farblos. Nun wurde mit einem bedeutenden Ueberschusse, nämlich 100 Grm., Aetzkali ge-

kocht, unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die mit starker Salzsäure übersättigte Lösung wurde zur Trockne verdampft, die zurückbleibende Masse gepulvert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Nachdem die ätherische Lösung filtrirt und der Aether abdestillirt war, hinterblieb eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, die letztere sodann noch weiter eingedampft, und daraus noch mehr Malonsäure erhalten. Dieses Verfahren lieferte durchschnittlich 75 Grm. einer noch gelb gefärbten Malonsäure aus 100 Grm. angewendeter Monochloressigsäure, was ungefähr 70 % der berechneten Ausbeute entspricht.

Da, wie Hugo Müller (Ann. Chem. Pharm. **131**, 350), auch ich bei dem eben beschriebenen Verfahren das Auftreten von Essigsäure beobachtete, so kam ich auf die Vermuthung, dass der Verlust an Malonsäure einer Zersetzung derselben in Essigsäure und Kohlensäure durch den angewendeten Ueberschuss von Aetzkali zuzuschreiben sei. Diese Annahme erwies sich indess als irrig, wie folgender Versuch zeigt, bei dem ich nur einen ganz geringen Ueberschuss von Aetzkali in Anwendung brachte.

II. Versuch. Es wurde genau so verfahren, wie zuvor beschrieben, jedoch statt 100 Grm. Aetzkali nur 65 Grm. angewendet. Die so erhaltene Malonsäure war ziemlich rein, ich erhielt aber nur 60 Grm. aus 100 Grm. verwendeter Monochloressigsäure, d. i. 55 % der berechneten Ausbeute. Endlich wurde ein

III. Versuch in der Weise gemacht, dass ich, statt das cyanessigsaure Kali mit Aetzkali zu zersetzen, es mit starker Salzsäure kochte und dann zur Trockne verdampfte. Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, und der Aether abdestillirt; es blieb eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die abgekühlt zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt; sie waren sehr rein weiss, erwiesen sich aber als ein Gemenge von Malonsäure und Cyanessigsäure, was daran erkannt wurde, dass sie, mit Aetzkali gekocht, stark Am-

moniak entwickelten; ausserdem wurde das Kupfersalz der Säure dargestellt; es schied sich zuerst blaues malonsaures Kupfer, dann in grosser Menge das lebhaft grün gefärbte cyanessigsaure Kupfer aus. Aus der Mutterlauge krystallisirte hauptsächlich Cyanessigsäure aus, welche an dem strahligen Gefüge und an der starken Ammoniakentwicklung beim Kochen mit Aetzkali erkannt wurde.

Die Zersetzung mit Salzsäure erwies sich also als unzulänglich. Die erste Methode erschien somit als die beste, und nach ihr stellte ich mir eine grössere Menge der rohen Säure dar, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich rein erwies. Der Schmelzpunkt lag genau bei 132°. Nach dem Umkrystallisiren reducirt sich die Ausbeute bei sorgfältiger Arbeit auf circa 60 % der berechneten Menge.

Die Darstellung der Malonsäure aus dem monochloressigsauren Kali dürfte somit entschieden der aus dem Monochloressigäther vorzuziehen sein, da ja schon die Darstellung des Aethers mit vielen Umständen und Verlusten verbunden ist, und man aus dem Aether nach Petrieff's Angaben (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 400) auch nur 65 % der berechneten Ausbeute erhält.

Zur Elektrolyse wurde das Kalisalz der Säure angewendet. Hier will ich mir zuerst noch eine Bemerkung zu Finkelstein's Arbeit „über die Salze der Malonsäure"[1]) erlauben. Es wird dort gesagt, dass das neutrale malonsaure Kali nicht deutlich krystallisire, sondern nur als „zähe, theilweise krystallinische Masse" erhalten werde. Ich hatte zufällig eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes bei ziemlich niederer Temperatur stehen, und erhielt daraus grosse, durchsichtige, schön ausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus, welche sich als neutrales malonsaures Kali mit 2 Mol. Krystallwasser erwiesen.

Die Krystalle verwittern nicht im Exsiccator, an feuchter Luft zerfliessen sie; beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133,** 138.

Krystallwasser, welches sie erst bei ca. 175° vollständig verlieren. Es hinterbleibt dann ein weisses Pulver von wasserfreiem malonsaurem Kali, welches, noch stärker erhitzt, unzersetzt schmilzt und sich erst bei starker Hitze zersetzt.

Die Lösung des Salzes, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, liefert reine Malonsäure.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,4860 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0820 Grm. Wasser. Dies entspricht 16,87 % Wasser.
Berechnet für $K_2C_3H_2O_4 + 2 H_2O$ = 16,66 %.

0,3870 Grm. bei 180° getrocknete Substanz gaben, mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht, 0,3715 Grm. schwefelsaures Kali. Dies entspricht 0,1665 Grm. Kalium = 43,02 %.
Berechnet für $K_2C_3H_2O_4$ = 43,33 %.

Zur Elektrolyse wurden bei jedem Versuche ca. 100 Grm. Malonsäure in 200 Cc. Wasser gelöst und mit reinem kohlensaurem Kali neutralisirt. Als Batterie dienten sechs Bunsen'sche Elemente.

Die Zersetzungszelle bestand aus einem Glascylinder, der durch einen doppelt durchbohrten Kautschuk verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte eine mit Glashahn versehene Trichterröhre, zum Eingiessen der Lösung, während die andere Bohrung das Gasentbindungsrohr enthielt, welches zunächst zu einem Kohlensäureabsorptionsapparate und dann zu einem mit Brom gefüllten Liebig'schen Kugelapparate führte. Als Elektroden dienten zwei je 40 bis 50 □Ctm. grosse Platinbleche, welche durch Platindrähte, die gleichfalls durch den Kautschukstopfen gingen, mit der Batterie verbunden waren. Die Bleche waren bei den ersten Versuchen durch ein Thondiaphragma getrennt, und der Apparat so eingerichtet, dass die Gase vom positiven und vom negativen Pole getrennt entwichen. Später liess ich, wie Kekulé bei seinen elektrolytischen Versuchen der Bernsteinsäure, das Diaphragma weg; beide Gase gingen dann zusammen durch die Absorptionsapparate. Mit diesem Apparate zersetzte ich zur Probe bernsteinsaures Kali und erhielt in zehn Stunden ungefähr 10 Grm. Aethylenbromid. Die Electrolyse der Malonsäure hingegen lieferte fast nur Kohlensäure und

Wasserstoff; das nascirende Methylen wurde wahrscheinlich durch den gleichzeitig auftretenden Sauerstoff sofort oxydirt. Als das Diaphragma weggelassen war, blieb die Kohlensäure vollständig an das Kali gebunden, so dass die Kohlensäureabsorptionsapparate weggelassen werden konnten. Das so gebildete kohlensaure Kali wurde durch den Strom erst zersetzt, wenn nahezu kein malonsaures Kali mehr vorhanden war. Das entweichende Gas bestand beinahe nur aus Wasserstoff; doch enthielt es auch etwas Sauerstoff, und vermuthlich auch etwas Kohlenoxyd; endlich auch noch einen Kohlenwasserstoff, der sich mit dem Brom zu einem Oele vereinigte, welches, mit Kalilauge gewaschen, vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Menge desselben, die nach zehn bis zwölf Versuchen erhalten wurde, war immer viel zu gering, um eine Siedepunktsbestimmung zu machen, resp. zu fractioniren.

Zwei Brombestimmungen, durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2885 Grm. Substanz gaben 0,6051 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,2574 Grm. Brom = 89,21 %.

2) 0,2050 Grm. Substanz gaben 0,4308 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,1833 Grm. Brom = 89,41 %.

Aethylenbromid enthält 85,1 % Brom. Das Oel war daher wahrscheinlich ein Gemenge von Aethylenbromid und einem bromreicheren Producte. Es erstarrte, in eine Kältemischung gebracht, krystallinisch und zersetzte sich schon beim Stehen unter Abscheidung von Brom.

Es wurde nun noch der Versuch gemacht, das Oel zu destilliren; bei der geringen Menge desselben war nur folgendes Verfahren möglich.

Der kleine Cylinder, in welchem sich dasselbe befand, wurde mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, und durch diesen ein Glasrohr gesteckt, welches andererseits in einen zweiten, in einer Kältemischung stehenden Cylinder führte. Der erste Cylinder wurde nun im Paraffinbade erwärmt. Die Flüssigkeit begann zu sieden, als das Thermometer im Paraffinbade 140° zeigte, und ging unzersetzt über, und zwar zuerst ein bromärmeres Produkt. Eine nochmalige

Brombestimmung in dem zuerst übergegangenen Theile ergab nämlich folgendes Resultat:

0,2060 Grm. Substanz gaben 0,4263 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,1814 Grm. Brom = 88,05 %.

Die Möglichkeit einer Beimischung von Methylenbromid erscheint somit ausgeschlossen, da dasselbe vermöge seines niedrigeren Siedepunktes zuerst hätte übergehen, und dadurch dieses erste Destillat an Brom hätte reicher sein müssen.

Weitere Versuche konnten wegen der zu geringen Menge des Products nicht ausgeführt werden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im März 1879.

Ueber die Darstellung krystallisirter Eiweissverbindungen;

vorläufige Mittheilung

von

E. Drechsel.

Vor einiger Zeit theilte O. Schmiedeberg[1]) eine Methode mit zur Darstellung der Paranusskrystalle, welche im Wesentlichen darauf beruht, dass die wässrige Lösung der Paranusskrystalloide mit Kohlensäure gefällt, der gut gewaschene Niederschlag bei 35° mit Magnesia und Wasser digerirt, und die so erhaltene Lösung bei derselben, möglichst constant erhaltenen Temperatur eingedampft wird. Alsdann bekommt man bis mohnkorngrosse, vielflächige, krystallinische Körner, welche sich durch Abschlämmen leicht von etwas mit ausgeschiedener amorpher Substanz trennen lassen. Nach einigen vergeblichen Versuchen ist es mir ebenfalls gelungen, nach dieser Methode die beschriebenen Körner zu erhalten, allein dieselben waren stets in eine zähe Masse eingebettet, von welcher sie sich kaum trennen liessen. Da

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 205.

aber überhaupt die Methode zahlreiche Schwierigkeiten darbietet, deren hauptsächlichste in der Erhaltung einer völlig constanten Temperatur während der Digestion mit Magnesia, dem Filtriren und nachherigen Abdampfen besteht, so suchte ich nach einer anderen, einfacheren, und habe zuletzt folgende als bequem und rasch zum Ziele führend erkannt. Man bringt nämlich das Filtrat, welches die Magnesiaverbindung enthält, anstatt in den Brütofen, in einen Dialysator, und setzt diesen in absoluten Alkohol. Alsdann diffundirt das Wasser sehr geschwind zum Alkohol, und aus der Lösung scheiden sich kleine krystallinische Körner ab, welche nicht in einer zähen Masse eingebettet, sondern sämmtlich isolirt sind, und sich durch Rühren so leicht und vollständig aufschlämmen lassen, wie irgend ein anderer krystallinischer Niederschlag. Um dieselbe von der Mutterlauge zu befreien, bringt man sie auf ein Filter (am besten Sandfilter in einer weiten Röhre), wäscht sie zunächst mit 5 % Alkohol, später mit absolutem, sodann mit reinem Aether, und trocknet sie schliesslich durch Darüberleiten eines trocknen Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur. So dargestellt bildet der Körper ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, welches anscheinend in Wasser nicht mehr löslich ist; von demselben wurde vorläufig eine Wasser- und Magnesiabestimmung gemacht und die Zahlen mit denen verglichen, welche durch die Analyse von nach Schmiedeberg erhaltenen Krystallen erhalten wurden.

1) Krystalle mit Alkohol dargestellt: 0,5270 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0730 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0065 Grm. Magnesia beim Glühen.

2) Krystalle nach Schmiedeberg: 0,3870 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0300 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0050 Grm. Magnesia beim Glühen.

Hiernach enthält die Substanz 1) 13,8 % H_2O, dagegen 2) 7,7 % H_2O, während der Magnesiagehalt der getrockneten Substanzen derselbe ist, nämlich bei 1) 1,43 %, bei 2) 1,40 %. Die Magnesia zeigte einen ganz schwachen Stich in's Gelbliche, enthielt also eine Spur Eisen. Wenn diese Bestimmungen auch nur als vorläufige gelten sollen, so zeigen

sie doch deutlich, dass nach beiden Methoden dieselbe Verbindung, allerdings mit verschiedenem Krystallwassergehalt, erhalten wird. Die Mutterlauge der Schmiedeberg'schen Krystalle giebt, weiter eingedampft, endlich einen amorphen, gummiähnlichen, in Wasser leicht löslichen Rückstand, der noch viel Eiweiss enthält, ebenso wie die Mutterlauge von den anderen Krystallen.

Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens, welches ich der Kürze halber einfach als „Alkoholdialyse" bezeichnen will, lassen sich auch noch andere Eiweissverbindungen krystallinisch darstellen. Wenn man den bei 35° bereiteten wässrigen Auszug der Paranusskrystalloide erkalten lässt, so scheidet sich allmählich eine ölartige Masse an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes aus, welche bei weiterer Abkühlung auf 0° noch etwas zunimmt und zu einer körnigen krystallinischen Masse erstarrt. Filtrirt man die obenstehende Flüssigkeit bei 0° ab, und leitet Kohlensäure in das Filtrat, so erhält man keinen Niederschlag, obwohl die Flüssigkeit viel Eiweiss enthält. Die durch Abkühlung ausgeschiedene Masse löst sich in Wasser nicht ganz klar, wohl aber auf Zusatz einer Spur Natron, und diese Lösung giebt mit Kohlensäure einen starken, undeutlich krystallinischen Niederschlag, der sich mit kohlensäurehaltigem Wasser gut auswaschen lässt.

1,140 Grm. desselben verloren bei 110° 0,062 Grm. und hinterliessen beim Glühen nur 0,001 Grm. Asche = 0,09 % der getrockneten Substanz.

Wurde die wässrige Lösung der Paranusskrystalloide der Alkoholdialyse unterworfen, so schieden sich schön körnig krystallinische Massen ab, welche, wie oben beschrieben, gewaschen und getrocknet wurden. Die Wasser- und Aschebestimmung gab folgende Werthe:

1,344 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,208 Grm. H_2O = 15,5 % und hinterliessen beim Glühen 0,0773 Grm. Na_2CO_3 = 0,04521 Grm. Na_2O = 3,98 %.

Berechnet man aus dieser Zahl die Menge Eiweiss, welche in der bei 110° getrockneten Verbindung mit 1 Mol. Na_2O (62 Thle.) verbunden ist, so findet man 1496 Thle.,

während sich aus den beiden oben angeführten Analysen der Magnesiaverbindungen die Zahlen 2757 und 2817 für 1 Mol. MgO (40 Thle.) ergeben. Diese Zahlen stehen nahezu in dem Verhältniss von 1:2 und würden bedeuten, dass in dem Molekül des Eiweisses unter den eingehaltenen Bedingungen doppelt so viel Wasserstoffatome durch Natrium, wie durch Magnesium vertreten werden.

Zur Rechtfertigung der Bezeichnung „Alkoholdialyse" für das eingeschlagene Verfahren möge die Beobachtung dienen, dass in allen Fällen, wo darauf geprüft wurde, in der alkoholischen Aussenflüssigkeit stickstoffhaltige Substanzen angetroffen wurden, dass mithin eine Diffusion aus der wässrigen in die alkoholische Flüssigkeit wirklich stattgefunden hatte. Vielleicht sind auf diese Weise Substanzen entfernt worden, welche durch ihre Anwesenheit die Krystallisation der Eiweissverbindungen erschweren.

Bei Anstellung der mitgetheilten Versuche habe ich mich der dankenswerthen Unterstützung der Herren Arthur Ernst und Fritz Gräger zu erfreuen gehabt.

Schliesslich will ich noch darauf hinweisen, dass die Alkoholdialyse auch bei der Analyse eiweisshaltiger thierischer Flüssigkeiten gute Dienste zu leisten verspricht. Herr John Haycraft aus Brighton stellte auf meine Veranlassung Versuche an, den Harnstoff auf diese Weise im Blute zu bestimmen. Er unterwarf Hundeblut in etwa 4 Mm. dicker Schicht der Alkoholdialyse, wobei dasselbe nach einigen Stunden fest wurde; die feste Masse wurde sorgfältigst von der Membran abgelöst, mit etwas Wasser zerrieben und nochmals in den Apparat gebracht. Nunmehr backte die Masse nicht mehr zusammen und konnte durch einfaches Aufgiessen von wenig Wasser und Dialysiren gegen neue Mengen Alkohol ausgewaschen werden. Die alkoholischen Diffusate wurden mit Oxalsäure versetzt und auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur eingedampft, der Rückstand mit Petroleumäther gewaschen, sodann in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalk eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, und im Rückstande von dieser Lösung der Harnstoff nach Bunsen bestimmt. In einem Falle wurden in

100 Cc. Hundeblut 0,058 Grm. Harnstoff gefunden, also bedeutend mehr, als z. B. Picard im menschlichen Blute fand (0,016 in 100 Thle.). Selbstverständlich war in anderen Versuchen nicht verabsäumt worden, die Gegenwart des Harnstoffs durch die charakteristische Probe mit Salpetersäure nachzuweisen, wozu 10—30 Cc. Blut ausreichten.

Mit der Fortsetzung der beschriebenen Versuche bin ich noch beschäftigt.

Leipzig, den 24. April 1879.

Ein vereinfachtes Gasometer;

von

G. Attenkofer.

Im Gegensatz zu den bisherigen Gasometern für Laboratorienzwecke ist dieses so construirt, dass es sich sehr leicht transportiren lässt und auch eine weniger schonende Behandlung verträgt. Soll das Gasometer mit Wasser gefüllt werden, so öffnet man den Hahn A, bringt ihn mit einer Wasserleitung in Verbindung und lässt die Luft durch den Hahn B entweichen (Fig. 1). Das Gasometer lässt die Luft vollständig durch Wasser verdrängen.

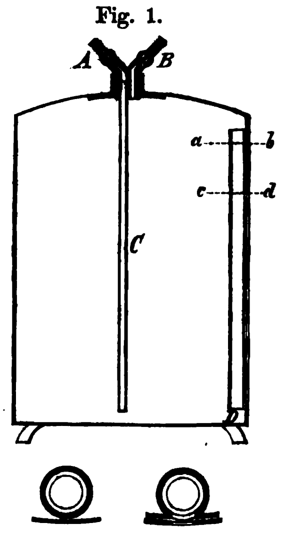


Fig. 2. Fig. 3.

Will man das betreffende Gas einleiten, so geschieht dies durch den Hahn B; bei A setzt man eine Kautschukröhre an, so dass sie mit dem Rohr C eine Hebervorrichtung bildet. Ganz constant füllt sich das Gasometer. Ist die Füllung beendigt, so wird B geschlossen; A bleibt offen, und der hier angebrachte Schlauch wird in ein Gefäss mit Wasser gesteckt, wodurch die Veränderung des Gas-

druckes in Folge der Temperatur ohne Einfluss auf die Gasometerwandung bleibt. Beim Ableiten des Gases bringt man statt der einfachen Kautschukröhre eine Wasserleitung an, deren Druck man selbst reguliren kann, und wonach sich auch die Ausflussgeschwindigkeit des Gases richten wird.

Den Wasserstand kann man durch Schlitze in der Gasometerwand an der Röhre *D* ablesen, deren Fassung (in vergrössertem Maassstabe) Fig. 2 als Schnitt nach *a*—*b* und Fig. 3 als Schnitt nach *c*—*d* erklären.

München, März 1879.

Ueber die Entstehung von Hexamethylbenzol aus Aceton;

von **H. Greene.**[1])

Durch die Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Aceton bei hoher Temperatur (am besten in eisernen Flaschen) wird eine Reihe von gasigen Kohlenwasserstoffen erzeugt, welche nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ zusammengesetzt sind. Durch Einleiten derselben in Brom und Fractioniren der isolirten Bromide wurden Aethylen- und Propylenbromid nachgewiesen.

Unter den bei obiger Reaction gebildeten öligen Produkten ist Mesitylen auffallender Weise nicht vorhanden, dagegen ist darin ziemlich reichlich das Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, enthalten, dasselbe, dessen Entstehung von Le Bel und Greene[2]) bei der Zersetzung von Methylalkohol durch Chlorzink beobachtet ist. — Dieser Kohlenwasserstoff scheint sich viel häufiger, als man bisher angenommen hat, bei der trocknen Destillation von Kohlenstoffverbindungen zu bilden. Da derselbe zur Mellithsäure in naher Beziehung steht, so ist, in Hinblick auf die Bildung dieser Verbindung im Erdinnern, die obige Entstehung des Hexamethylbenzols von Interesse.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. **87**, 931.

[2]) Compt. rend. **87**, 260.

Ueber die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff;

von

M. Nencki.

Im 16. Bande dies. Journ. S. 266 veröffentlichte J. W. Gunning eine Reihe interessanter Versuche, deren Ergebniss er dahin resumirt, dass die Fäulniss in zugeschmolzenen Glasapparaten bei Sauerstoffausschluss entweder gar nicht eintritt, oder, wenn eingetreten, nach einiger Zeit gänzlich aufhört. Hieran knüpft er die Bemerkung, dass wenn der Luftausschluss durch hermetische Schliessung der Apparate bewirkt wird, dann meine Behauptung, — dass lebende Organismen bei Luftausschluss Zersetzung grosser Mengen organischer Substanzen nicht nur hervorrufen, sondern auch vollenden können — für die Fäulnissprocesse nicht zutrifft. Allerdings sind aber Sauerstoffausschluss und hermetische Schliessung der Apparate zwei verschiedene Dinge, wenn auch Gunning sie als gleichbedeutend zu betrachten geneigt ist. Die Versuche von Jeanneret[1]), auf die ich die obige Behauptung stützte, sind in meinem Laboratorium ausgeführt worden. Ich habe selbst die von Jeanneret erwählte Versuchsanordnung erprobt und hatte keinen Grund, an der Zuverlässigkeit derselben zu zweifeln. Bei Fäulnissversuchen, in welchen die Gasentwicklung über 4 Wochen dauerte, stieg das Quecksilber nach Aufhören desselben in dem Ableitungsrohr zurück, als Zeichen, dass der Gummistöpsel luftdicht schloss. Von Eindringen einer irgend nennbaren Menge Sauerstoff in den Kolben konnte nicht die Rede sein. Wenn daher in den Versuchen Gunning's die Fäulniss entweder gar nicht eintrat, oder, wenn eingetreten, bald aufhörte, so wurde es mir allerdings sehr wahrscheinlich, dass die Art des Verschlusses in seinen Versuchen die Ursache davon war. Gunning experimentirte in zugeschmolzenen Glas-

1) Dies. Journ. [2] 16, 353.

gefässen, aus denen meistentheils die Luft vorher durch Auspumpen entfernt wurde. Die Bedenken, die sich gegen eine derartige Versuchsanordnung erheben lassen, — dass nämlich ein solcher Verschluss das Entweichen irgend welchen flüchtigen Stoffes, dessen Anhäufung über ein gewisses Maass die Bacterien tödten oder unwirksam machen könnte, verhindert, — werden von Gunning erwogen, als gering bezeichnet, aber nicht ganz geleugnet. Ein anderes Bedenken betrifft die Infectionsorganismen. Ich habe mehrfach beobachtet, dass sehr bewegliche Bacillen in fäulnissfähige Lösung bei Luftausschluss gebracht, sehr bald ihre Beweglichkeit verloren und zu Boden fielen, während die Nährlösung klar und ohne jedes Zeichen putrider Zersetzung blieb. Es war möglich, dass die von Gunning zur Inficirung verwendeten Tropfen von faulendem Eiweiss wohl lebensfähige Luftspaltpilze, aber keine frischen, bei Luftausschluss lebensfähigen Keime enthielten. Gelegentlich der Versuche Jeanneret's habe ich gesehen, dass ausnahmslos bei Luftausschluss Fäulniss sich einstellte, wenn zur Inficirung ein Stückchen frisches Ochsenpankreas oder einige Tropfen des aus der Drüse ausgepressten Saftes verwendet wurden. Ich habe daher zunächst die Versuche Gunning's auf folgende Weise wiederholt:

Ein etwa 1 Ctm. weites Glasrohr wurde an einem Ende zu einer annähernd 50 Cctm. fassenden Kugel ausgeblasen, sodann die Kugel bis etwas über die Hälfte mit einer fäulnissfähigen Flüssigkeit gefüllt. Als solche benutzte ich entweder pankreatischen Saft, gewonnen durch Pressen durch ein Tuch von frischer, klein zerhackter Ochsendrüse, die mit Wasser zu einem Brei angerührt worden, oder auch 2 % Leim oder Eiweisslösungen, denen einige Tropfen des obigen pankreatischen Saftes zugesetzt wurden. Wie aus meinen früheren Publicationen bekannt, enthält die Pankreasdrüse lebender Thiere in ungeheurer Anzahl die Keime der Fäulnissorganismen. Hierauf wurde der Apparat bei *b* (siehe Fig. I) an der Gaslampe eng ausgezogen und das offene Ende (*c*) mit einem Körting'schen Aspirator verbunden. Während des Saugens

Fig. I.

c

b

a

tauchte die Kugel (a) in ein auf 40° erwärmtes Wasserbad, und die in ihr enthaltene Flüssigkeit befand sich beständig in heftigem Sieden. Nach 15—20 Minuten lang dauerndem Kochen wurde während des Saugens mit einer spitzen Flamme bei (b) der Apparat zugeschmolzen. Ich erhielt so vollkommen luftleere Wasserhammer, die kräftig an die Wand anschlugen und in denen die Flüssigkeit durch die Handwärme zum Sieden gebracht wurde. 8 Stück so beschickter Apparate wurden einige Tage bis 3 Wochen lang in 40° warmem Wasserbade gelassen. Ausnahmslos trat überall Fäulniss ein. Die Flüssigkeiten wurden stinkend, trübe und in allen war ein geringer Druck vorhanden. Ein grosser Theil des Eiweisses wurde zersetzt, und ausser Peptonen und Amidosäuren enthielt die Lösung verhältnissmässig viel flüchtige Fettsäuren als Ammoniaksalze und Indol. Constant war der Druck und auch die Menge der gebildeten Spaltpilze grösser in denjenigen Proben, in welchen nur pankreatischer Saft enthalten war. Die hier auftretenden Fäulnissorganismen sind auf Taf. I, Fig. 1 abgebildet.

Fig. II.

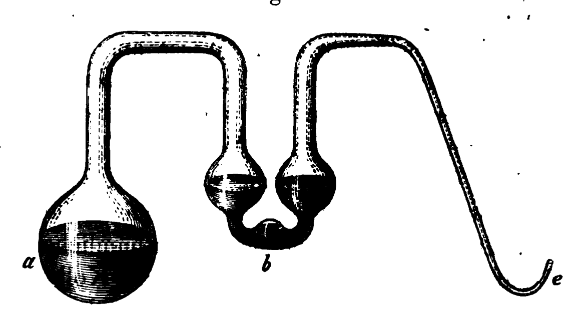
Das gleiche Resultat, nämlich Eintreten der Fäulniss bei vollkommenem Sauerstoffausschluss habe ich durch folgende Versuchsanordnung constatiren können. Ein Gefäss, das in Fig. II im Durchschnitte abgebildet ist, ähnlich dem, das **Bunsen** zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten des Ammoniaks im Wasser angewendet hat, wurde etwa bis zur Höhe (a) mit frischem pankreatischem Safte gefüllt; hierauf mit dem doppelt durchbohrten Kautschukkorke verschlossen. Durch die eine Oeffnung des Korkes geht ein Glasstab, der unten bei (c) mit einem gut in die Verjüngung passenden, eingeschliffenen Stöpsel endet. In der zweiten Oeffnung befindet sich ein rechwinklig gebogenes Rohr, dessen Ende (e) mit der Luftpumpe verbunden wird. Während des

Saugens befindet sich die Kugel des Apparates im lauwarmen Wasserbade, und der Glasstab wird so weit hinausgeschoben, dass der eingeschliffene Stöpsel etwa in der Höhe von (*a*) zu stehen kommt. Sobald die Luft entfernt ist, was man an dem stossweisen Aufkochen und Anschlagen der Flüssigkeit an die Wände des Gefässes erkennt, wird durch vorsichtiges Drehen der Glasstab hinuntergedrückt, bis durch den Stöpsel die in der Kugel befindliche Flüssigkeit hermetisch abgeschlossen ist. Sodann wird während des Aspirirens mittelst einer spitzen Flamme bei (*e*) das Rohr zugeschmolzen und nach dem Erkalten das zugeschmolzene Ende in einer concentrirten, soeben bereiteten alkalischen Pyrogallollösung abgebrochen. Nachdem hinreichend, bis etwa zu der Höhe (*n*) Pyrogallollösung eingetreten ist, wurde das Rohr (*e*) von Neuem zugeschmolzen. In den, in der Kugel abgeschlossenen pankreatischen Saft, nachdem er sauerstofffrei geworden, ist jedes Eindringen des atmosphärischen Sauerstoffs unmöglich. Ueberdies, falls der Glasstöpsel nicht hermetisch schliessen sollte, würde sich die Pyrogallollösung mit der in der Kugel befindlichen Flüssigkeit vermischen und bei der ausgezeichnet antiseptischen Wirkung der ersteren jede Fäulniss sofort aufhören müssen. Ich habe Fäulnissversuche mit diesem Apparate öfters angestellt und regelmässig gesehen, dass schon nach 24stündigem Stehen bei 40° die in der Kugel befindliche Flüssigkeit von Spaltpilzen erfüllt war und nach zweitägiger Digestion das Eiweiss in peptonartige Materien, Ammoniak und flüchtige Fettsäuren übergeführt wurde und einen eigenthümlichen, fauligen Geruch verbreitete, durchaus gleich demjenigen, wie er in verschiedenen, stinkenden, pathologischen Flüssigkeiten, wie Abscessen, Eiterheerden und Exsudaten, wo nachweislich keine Luft zutreten kann, vorkommt.

In einer dritten Versuchsreihe suchte ich eine derartige Anordnung zu treffen, dass die Fäulniss bei vollkommenem Sauerstoffausschluss verlaufen, und doch die gebildeten Fäulnissprodukte entweichen konnten. Ich glaube, diesen Zweck durch einen Apparat erreicht zu haben, dessen beigegebene Abbildung (siehe Fig. III) ohne weitere Erklärung verständ-

lich ist. Die Beschickung des Apparates geschah wie folgt: Durch Eintauchen des Endes (*e*), das zweckmässig vorher an drei bis vier Stellen verjüngt ausgezogen wird, in frischen

Fig. III.



pankreatischen Saft und gleichzeitiges Erwärmen des etwa ein Liter fassenden Kolbens (*a*) wurde die Luft ausgetrieben und der Kolben etwa zu zwei Drittel mit der fäulnissfähigen Flüssigkeit gefüllt, hierauf das Ende (*e*) mit der Luftpumpe verbunden und der Apparat, wie in den früheren Versuchen, vollkommen luftleer gemacht. Noch während des Saugens würde das Rohr bei (*e*) zugeschmolzen und durch Abbrechen des zugeschmolzenen Endes in reinem Kohlensäure- oder Stickstoffgas der luftleere Apparat damit gefüllt, sodann das Ende in der Stickstoffatmosphäre zugeschmolzen, wiederum in einer alkalischen concentrirten Pyrogallollösung abgebrochen und durch Erwärmen des Apparates ein Theil des Stickstoffs herausgetrieben, bis die beiden Kugeln des U-förmigen Rohres (*b*) etwa zur Hälfte mit der Pyrogallollösung gefüllt wurden. Nunmehr wurde der Kolben (*a*) im Wasserbade bei 40° gelassen, während das Ende (*e*) in Qurcksilber tauchte. Durch diesen Apparat wurde jeder Verschluss mittelst Kautschuk vermieden. Um dem Vorwurf zu entgehen, dass das Eintauchen der Spitze (*e*) in Quecksilber nicht hinreichend vor Luftzutritt schütze, befindet sich in dem U-Rohr die alkalische Pyrogallollösung, die ausserdem als Index für die Zuverlässigkeit des Verschlusses diente. Die hinzutretende Luft würde die klare, gelbbräunliche Lösung sofort dunkel gefärbt haben. Drei mit diesem Apparate

auf obige Weise angestellten Versuche haben constant eine starke Gasentwicklung und alle die charakteristischen Produkte der Eiweissfäulniss gegeben. Als Beispiel möge folgender Versuch dienen. 500 Ccm. Pankreasflüssigkeit, von welcher 5 Ccm. 0,1058 Grm. trocknes Eiweiss enthielten, wurden auf die oben beschriebene Weise am 16. November 1878 aufgestellt. Am folgenden Tage starke Gasentwicklung. Die entweichenden Gasblasen sind sehr stinkend, angezündet verpuffen sie und enthalten viel Wasserstoff. Am 24. November hörte die Gasentwicklung auf. Am 26. wurde der Kolben geöffnet und die Fäulnissorganismen mikroskopisch untersucht. Die hier vorgefundenen eigenthümlichen Formen sind auf Taf. I, Fig. 2 abgebildet. Die im Kolben enthaltene Flüssigkeit, von stark fauligem, ammoniakalischem Geruch und alkalischer Reaction coagulirt nicht beim Kochen. Mit Kupfersulfat und Natronlauge versetzt zeigt sie die für Peptone charakteristische Biuretreaction. Ich erhielt aus der faulenden Flüssigkeit 0,0472 Grm. pikrinsaures Indol, daneben viel flüchtige Fettsäuren, und wenn der Säuregrad auf die Buttersäure bezogen wird, die den Hauptbestandtheil ausmachte, 26 % von dem Gewichte des trocknen Eiweisses; ausserdem viel Ammoniak, wenig Leucin und kein Tyrosin.

Wie aus dem Mitgetheilten ersichtlich ist in allen von mir angestellten Versuchen, wo von Anwesenheit oder Zutritt von Sauerstoff nicht die Rede sein kann, regelmässig Fäulniss eingetreten. Dieses Ergebniss steht in Widerspruch mit den Ergebnissen Gunning's, welcher in Hefeabkochung, Bouillon und Fleisch, nachdem dieselben mit einem Tropfen faulendem Erbsen- und Eiweisswasser inficirt, sodann luftleer in zugeschmolzenen Kölbchen aufbewahrt wurden, die Fäulniss gänzlich ausbleiben sah. Uebereinstimmend dagegen mit ihm habe ich gesehen, dass in zugeschmolzenen oder hermetisch geschlossenen Gefässen die Fäulniss früher oder später aufhört. Man sieht, dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit vollkommen klar wird. Da die entstandenen Gase nicht entweichen können, so liegen die gebildeten Mikroorganismen am Boden des Gefässes, und der Gasdruck wird nach längerem Stehen nicht stärker. Ich zweifle nicht daran, dass

die Ursache des Aufhörens der Fäulniss hier in der Anhäufung flüchtiger Produkte über ein gewisses Maass hinaus zu suchen ist.

Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, wie zahlreich und mannichfaltig die Spaltungsprodukte der Proteïnsubstanzen durch die Fäulniss sind. Während z. B. bis vor Kurzem das Tyrosin als das einzige aromatische Spaltungsprodukt des Eiweisses bekannt war, wurden Indol, Skatol, Phenol, Kresol, Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure als Produkte der Eiweissfäulniss bis jetzt isolirt; aus Leim erhielt ich allem Anscheine nach eine aromatische, dem Aldehydcollidin isomere Base. Nicht minder zahlreich wird jedenfalls die Anzahl der im Verlaufe der Eiweissfäulniss aus der Gruppe der Fettkörper entstehenden Produkte sein. Von Indol und Phenol ist es bekannt, dass sie fäulnisswidrig sind; auch werden sie dabei in solchen Mengen gebildet, die hinreichend sind, jede Fäulniss zum Stillstand zu bringen. Phenol und Indol entstehen aus dem Leime nicht; da aber in Leimlösungen in zugeschmolzenen Gefässen die Fäulniss nach einiger Zeit aufhört, so bin ich der Ansicht, dass auch hier bis jetzt nicht isolirte, antiseptische Materien entstehen müssen. Beim Oeffnen der mit Leimlösungen gefüllten und der Fäulniss bei Luftausschluss überlassenen Kölbchen macht sich ein widriger, altem fauligem Käse ähnlicher Geruch bemerkbar. Nach alledem halte ich dafür, dass ähnlich wie bei den höher organisirten Wesen auch bei den Spaltpilzen ihre eigenen Aussscheidungsprodukte für sie Gifte sind. Unser Verfahren, bei Ausschluss von Sauerstoff Eiweiss der Fäulniss zu überlassen, jedoch so, dass die Gase und flüchtigen Fäulnissprodukte entweichen können, sind alle derart, dass der letzteren Bedingung nur sehr unvollkommen Rechnung getragen wird, und diesem Umstande ist es gewiss auch zum Theil zuzuschreiben, dass die Fäulniss bei Luftausschluss langsamer als in offenen Gefässen verläuft. Es wäre ein kindlich-naiver Standpunkt, zu verlangen, dass durch Aussaat einiger Tropfen, wo uns das Alter und Entwickelungsstadium der darin enthaltenen Organismen nicht bekannt sind, auch unter den ungünstigsten

Verhältnissen nothwendig Fäulniss eintreten muss. Je mehr unsere Kenntnisse über die Lebensbedingungen der Spaltpilze fortschreiten werden, um so mehr wird es sich herausstellen, dass das Aufkommen und Gedeihen derselben an ganz bestimmte, jetzt anscheinend gleichgültige Bedingungen geknüpft sind. Die von mir angestellten Versuche, wo der Luftzutritt durch Queeksilber und Pyrogallollösung abgesperrt war, und jeder Korkverschluss vermieden wurde, bestätigen aber die Resultate Jeanneret's. Sobald die flüchtigen Fäulnissprodukte entweichen können, wird das Eiweiss zersetzt unter Bildung der für die Fäulniss charakteristischen Produkte und in gleichen Mengen, wie Jeanneret sie gefunden hat. Die Ursache, weshalb in einigen Versuchen Gunning's die Fäulniss gänzlich ausblieb, scheint mir darin zu liegen, dass wenn auch, wie Gunning angiebt, in dem inficirenden Tropfen fast alle Bacterienformen repräsentirt waren, der Tropfen doch nicht diejenigen Formen der Spaltpilze oder deren Keime enthalten konnte, welche des Sauerstoffs zu ihrem Leben und zur Zersetzung der Nährlösung nicht bedürfen. In meiner Arbeit über den chemischen Mechanismus der Fäulniss[1]) habe ich bereits angegeben, dass nicht alle Formen der Spaltpilze bei Luftausschluss leben können. Gelegentlich einer Untersuchung, welche vor zwei Jahren in meinem Laboratorium Herr Dr. Kauffmann in der Absicht unternommen hat, nur eine von den verschiedenen Formen der Spaltpilze zu isoliren und dann ihre Entwicklungsgeschichte untersuchen zu können, habe ich gesehen, dass z. B. die 10 bis 20 Mikrometer langen Bacillen, welche an der Oberfläche faulender Flüssigkeit auftreten und durch ihre schlangenartige Eigenbewegung sich auszeichnen, zu ihrem Leben absolut des Sauerstoffs, wenn auch in geringen Mengen, bedürfen. Man findet sie daher auch öfters in lose verschlossenen, bei gewöhnlicher Temperatur faulenden Eiweisslösungen. Diese Bacillen sind verhältnissmässig am leichtesten frei von Coccen, Mikrobacterien und anderen Spaltpilzformen zu erhalten. Bringt man nun mehrere Tropfen einer Flüs-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 124.

sigkeit, die bei der mikroskopischen Untersuchung nur die Bacillen enthielt, in verdünnte Eiweisslösungen bei Luftausschluss, so tritt, falls die Lösung durch vorheriges Auskochen von Sauerstoff befreit wurde, keine Fäulniss ein. Enthielt die Nährlösung gelösten Sauerstoff, so tritt schwache Gasentwicklung ein, bis der Sauerstoff vollkommen verbraucht worden. Man sieht dann, dass die Spaltpilze zu Boden fallen, die Flüssigkeit sich klärt; die Fäulniss hört für immer auf. Auch die Mikrobacterien, meistens kurze, ovale Stäbchen von 2—5 Mikrometer Länge — die gewöhnliche Form der Fäulnissorganismen — sind Luftspaltpilze. Sie befinden sich gewöhnlich an der Oberfläche faulender Flüssigkeiten, wobei sie sich durch Quertheilung vermehren und die charakteristischen Keltenformen (Bactéries articulées Béchamp's) bilden. Frisches Ochsenpankreas enthält allem Anscheine nach die Keime auch dieser Mikrobacterien. Bei Luftausschluss bewirken sie Fäulniss; jedoch vermehren sie sich alsdann nicht durch Quertheilung, sondern sie treiben Sporen und erscheinen dann als die sogenannten Köpfchenbacterien. Zu den anaërobien Formen par excellence gehören die Coccen, wenn auch wohl hier nur Luftformen vorkommen mögen, die jedoch mit unseren jetzigen Hülfsmitteln von den anaërobien Formen nicht zu unterscheiden sind. Schon vor 16 Jahren hat Pasteur[1] den Unterschied zwischen der Fäulniss bei Sauerstoffzutritt und Ausschluss hervorgehoben. Es ist ihm, wie auch Jedem, der nach Pasteur sich mit Untersuchungen über die Fäulniss beschäftigte, aufgefallen, dass die Fäulniss in offenen Gefässen, also bei Luftzutritt, sich zunächst durch Auftreten eines zarten Häutchens an der Oberfläche documentirt, das sich allmählich verdichtet und sodann in Fetzen zu Boden des Gefässes fällt. „Dieses Häutchen, sagt weiter Pasteur, dem sich gewöhnlich noch verschiedene Mucors und Mucedineen zugesellen, hindert die Auflösung des Sauerstoffs in der Flüssigkeit, und so macht sie die Entwicklung der Fermentvibrionen möglich. Für die letzteren ist dann das Gefäss wie vor der Sauerstoffzufuhr

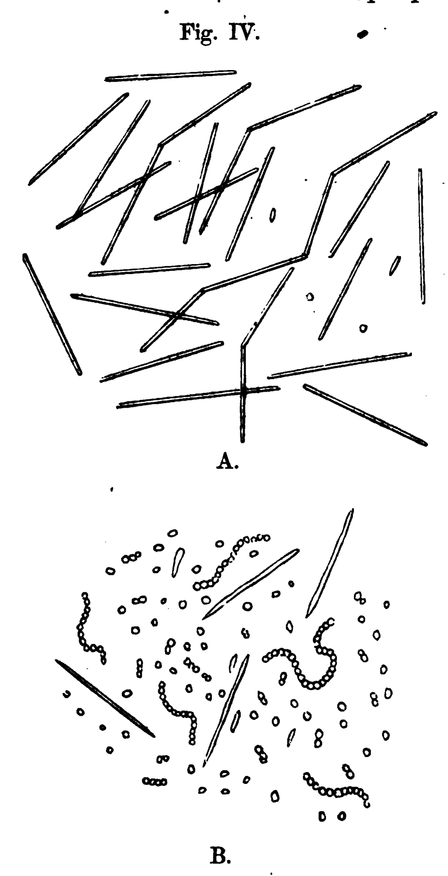
[1] Compt. rend. 1863, 56, 1189.

verschlossen. Sie können sich sogar in dem auf der Oberfläche schwimmenden Häutchen vermehren, da sie hier vor der zu directen Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs durch die Bacterien und Mucors geschützt sind. Die faulende Flüssigkeit wird auf diese Weise Sitz zweier ganz verschiedener chemischer Processe, die in directem Verhältniss zu der physiologischen Thätigkeit der zwei Arten darin sich ernährender organisirter Wesen stehen. Einerseits bedingen die Vibrionen, die ohne Zuthun des atmosphärischen Sauerstoffs leben, im Innern der Flüssigkeit die Fermentationsvorgänge, d. h. sie verwandeln die stickstoffhaltige Materie in einfachere, jedoch noch complicirt zusammengesetzte Produkte. Andererseits verbrennen die Bacterien (oder Mucors) diese Produkte und führen sie in die einfachsten binären Verbindungen, wie Wasser, Ammoniak und Kohlensäure über."

Ich habe vielfach den Verlauf der Fäulniss, sowie das Auftreten und die Entwicklung der sie bewirkenden Spaltpilze bei gewöhnlicher oder Bruttemperatur verfolgt und kann im Allgemeinen die oben citirte Angabe Pasteur's bestätigen. Untersucht man mikroskopisch das an der Oberfläche zuerst sichtbare irisirende Häutchen, so ergiebt sich, dass es aus sehr kleinen Kügelchen (Sporen?), in einer homogenen, schleimigen Masse eingebettet, besteht, die sich in kurzer Zeit, noch innerhalb der schleimigen Masse, entweder zu kurzen Stäbchen (Mikrobacterien) oder zu längeren Bacillen gestalten. Die letzteren treten am häufigsten auf, wenn die Flüssigkeit nicht bei 40°, sondern bei gewöhnlicher Temperatur fault. Das Häutchen breitet sich sehr rasch über die ganze Oberfläche aus. Die anfangs in der schleimigen Masse befindlichen Bacterien trennen sich aus einander, werden beweglich, und nun treten die kettenförmigen Stäbchen auf (Bactéries articulées Béchamp's). Durchbricht man zu dieser Zeit das Häutchen, so ist der Unterschied in den Formen der Spaltpilze ein wirklich auffallender. Während an der Oberfläche nur die Mikrobacterien oder Bacillen sichtbar sind, zeigt ein aus der Tiefe herausgenommener Tropfen fast nur die Coccen, die entweder einzeln

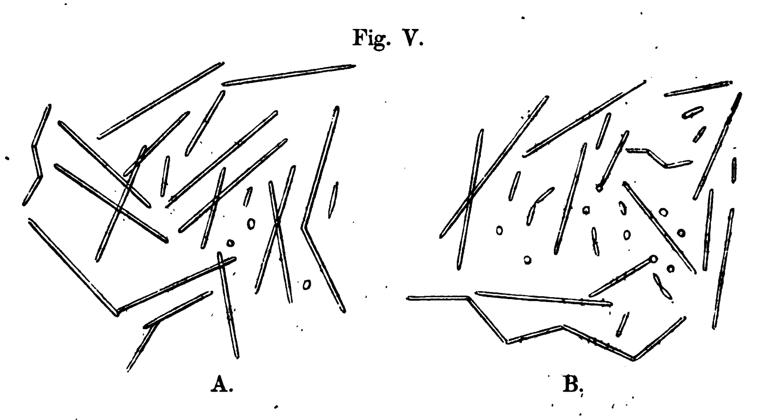
oder zu zweien, dreien oder als mehrgliedrige Ketten das Gesichtsfeld erfüllen. Die beistehende Zeichnung, Fig. IV, veranschaulicht den Unterschied in der Form der Spaltpilze an der Oberfläche (A) und in der Tiefe (B) einer faulenden Eiweisslösung. Die Zeichnung entstammt einer am 21. Mai 1878 aufgestellten Flüssigkeit. Es wurden 2330 Grm. frisches Pankreas und 500 Grm. Muskelfleisch von Fett befreit und klein zerhackt, mit 8 Liter Brunnenwasser übergossen und bis zum 15. October in einem lose zugedeckten Topfe der Fäulniss bei Zimmertemperatur überlassen. Am 2. Juni ist an der Oberfläche eine dicke, mit dünnem Glasstabe kaum durchzubrechende Kruste entstanden. Die Flüssigkeit stinkt intensiv. Ein Tropfen von der Oberfläche derselben zeigt fast nur schlangenartig sich bewegende Bacillen von 10 bis 20 Mikrometer Länge (siehe Fig. IV, A). Im ganzen Gesichtsfelde konnte ich kaum ein paar Coccen entdecken, keine Torulaformen. Dagegen der Tropfen (B) aus der Tiefe der Flüssigkeit zeigt fast nur Coccen, meistens einzeln, daneben viele 2-, 3- und mehrgliedrige Coccenformen. Die Grösse der einzelnen

Fig. IV.



Coccen beträgt durchschnittlich 1 Mikrometer im Durchmesser. Mit der Zeit bricht die an der Oberfläche befindliche Kruste, welche allerdings vollkommen den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zu den tieferen Schichten der Flüssigkeit abschliessen kann. Sie fällt in Fetzen zu Boden und der Luftzutritt ist nicht mehr gänzlich behindert. Demzufolge zeigt auch das mikroskopische Bild durchaus nicht mehr den Unterschied in den Formen der Spaltpilze. Die gleiche Flüssigkeit am 28. Juni, also 26 Tage später, mikroskopisch untersucht, zeigte folgendes Bild: siehe Fig. V, A an der Oberfläche, B in der Tiefe. An der Oberfläche sehr bewegliche, meistens 20 Mikrometer lange Bacillen, wenig Mikrobacterien von 2—5 Mikrometer Länge. In der Tiefe viele Mikrobacterien, sowie Bacillen, daneben Coccen von 0,5—3 Mikrometer im Durchmesser. Keine Torulaformen. Die Bacterien lebhaft beweglich. — In noch späteren Stadien

Fig. V.



der Fäulniss existirt ein Unterschied zwischen der Oberfläche und der Tiefe nicht mehr. Man findet überall gleichmässig Mikrobacterien, Bacillen und kleine Kügelchen vertheilt. Höchstens auf dem Boden des Gefässes finden sich überwiegend Coccen neben den sogenannten Köpfchenbacterien, die ich als anaërobie Form der Stäbchen betrachte. Ich erhielt aus dieser Flüssigkeit, als sie am 15. October verarbeitet wurde, 0,31 Grm. Skatol, die gleiche Substanz, welche Brieger aus menschlichen Excrementen isolirte.

Ganz ähnlich gestaltet sich das Bild, wenn die Eiweisslösung statt bei gewöhnlicher Temperatur bei 40° mit Pankreas fault. Nur ist der Verlauf ein viel rascherer. Den Unterschied in der Form der an der Oberfläche und in der Tiefe lebenden Spaltpilze sieht man am deutlichsten am zweiten bis vierten Fäulnisstage, und schon öfters nach achttägiger Fäulniss sind die Bacterien in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt.

Ich habe schon oben angedeutet, dass die Coccen diejenige Form der Spaltpilze sind, welche bei Luftausschluss zu leben vermögen. In allen vorhin angeführten Versuchen, wo ich entweder in luftleeren, zugeschmolzenen Glaskölbchen oder bei Ausschluss des Sauerstoffs Proteïnsubstanzen der Fäulniss überliess, habe ich regelmässig gesehen, dass die Coccosformen bei Weitem die überwiegende Menge der geformten Fermente ausmachen. Auf Taf. I, Fig. 1 habe ich die Spaltpilze, welche im zugeschmolzenen Kölbchen bei Luftausschluss entstanden sind, abgebildet. Fig. 2 auf gleicher Tafel stellt die eigenthümlichen Formen dar, welche in dem auf Seite 341, Fig. 3 abgebildeten Apparate bei Sauerstoffausschluss nach 8 Tagen entstanden sind. Ausser den kleinsten Coccen sieht man hier solche von 3—5 Mikrometer im Durchmesser mit stielartigen Fortsätzen. Manchmal hängen an einem Stiel je zwei der grossen Coccen, so dass das Ganze das Aussehen einer Hantel hat. Diese grösseren Coccen sind homogen, blassgelb, ohne körnigen Inhalt. Die Coccen und Köpfchenbacterien treten so regelmässig bei fehlendem oder ungenügend vorhandenem Sauerstoff auf, dass sie mit Sicherheit als eine anaërobie Form der Spaltpilze aufzufassen sind.

Als einen ferneren Beweis und zugleich als Beitrag zur Kenntniss der Lebensbedingungen der anaërobien Coccen will ich hier folgenden von Dr. Kauffmann ausgeführten Versuch anführen. Die Anordnung desselben war die gleiche, wie sie Jeanneret[1]) in seinen Versuchen über Fäulniss bei Luftausschluss getroffen hat. Am 10. März 1878 wurden

---

[1]) Dies. Journ. [2] **15**, 353.

230 Grm. Gelatine als 10 % Lösung durch längeres Kochen in einem Kolben zunächst von absorbirter Luft befreit. Sodann wurde der Stöpsel gelüftet, zu der siedend heissen Lösung 10 Grm. ein Tag altes Pankreas zugefügt und der Stöpsel gleich wieder aufgesetzt. Nach langsamer Abkühlung des Kolbens wurde derselbe in ein auf 40° erwärmtes Wasserbad gebracht. Erst am dritten Tage, am 13. März, begann sich die Lösung zu trüben und eine sehr schwache Gasentwicklung trat ein, so dass bis zum 21. März nur 33 Cctm. Gas entwickelt wurden. Das Gas war nicht brennbar und bestand fast nur aus Kohlensäure. Am 22. März stellte sich plötzlich eine starke Gasentwicklung ein, so dass von jetzt an täglich das Gas zur Untersuchung aufgefangen wurde. Eine vollständige Gasanalyse konnte nicht ausgeführt werden, und wurden nur die relativen Mengen der von Kalilauge absorbirbaren und nicht absorbirbaren Mengen bestimmt; jedoch bestand das nicht absorbirte Gas fast nur aus Wasserstoff. Folgende Tabelle zeigt die Menge des täglich aufgefangenen Gases.

Datum.	Aufgefangene Gasmenge in Ccm.	Nicht absorbirt.	Absorbirt in %.	Nicht absorbirt in %.
März 22.	38,5	1,0	97,41	2,59
„ 23.	64,5	4,8	92,41	7,59
„ 24.	59,5	11,1	81,34	18,66
„ 25.	47,5	10,5	77,90	22,10
„ 26.	51,8	12,2	76,45	23,55
„ 27.	54,8	5,2	90,52	9,48
„ 28.	46,8	0,8	98,30	1,70
„ 29.	58,0	0,4	99,32	0,68
„ 30.	39,8	0,1	99,75	0,25

Das an folgenden Tagen aufgefangene Gas wurde durch Kalilauge völlig absorbirt. Die Gasentwicklung dauerte bis zum 12. April, also 27 Tage. Sodann stieg das Quecksilber in dem Ableitungsrohr zurück und am 17. April wurde die Flüssigkeit chemisch und mikroskopisch untersucht. Hervorzuheben ist, dass im Gegensatz zu Jeanneret, welcher bei der Gelatinefäulniss nur minimale Mengen durch Kali nicht

absorbirbarer Gase fand, hier sehr viel Wasserstoff, bis zu 23 $^0/_0$, entstand. Die intensiv stinkende Flüssigkeit von alkalischer Reaction wurde filtrirt. Auf dem Filter bleibt ein schwarzbrauner Rückstand, aus den gebildeten Spaltpilzen bestehend. Spärliche kürzere und längere Stäbchen, vereinzelte Köpfchenbacterien. Die Hauptmenge aber bilden Kugelbacterien, sowohl vereinzelt, als auch zu zwei-, vier- und mehrgliedrigen Ketten vereint. Die filtrirte klare Flüssigkeit (2670 Grm.) wird in einer tubulirten Retorte mit einer Lösung von 250 Grm. Barythydrat versetzt und destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene Destillat ergab 14,13 Grm. Stickstoff = 17,15 Grm. Ammoniak oder 7,46 $^0/_0$ NH_3 von dem Gewichte der angewandten Gelatine. Nach Ausfällung des Baryts im Retortenrückstande und Destillation mit SO_4H_2 wurden die flüchtigen Fettsäuren isolirt. Sie bestanden vorwiegend aus Essigsäure. Wird der Säuregrad auf die letztere bezogen, so wurden von dem Gewichte der Gelatine 24,43 $^0/_0$ Essigsäure erhalten. Aus der von Ammoniak und Säure freien Lösung wurden ausser peptonartigen Materien noch 11 Grm. Glycocoll erhalten.

Es ergiebt sich hieraus, dass die bei Luftausschluss lebensfähigen Coccen der Siedhitze widerstehen können, und ich könnte kaum ein schöneres Beispiel dafür anführen, dass die Spaltpilze bei Luftausschluss Zersetzung grosser Mengen organischer Substanz nicht nur hervorrufen, sondern sie auch, wie bei Luftzutritt, vollenden können. Alle meine Versuche bestätigen die Ansicht Pasteur's, dass die Mikroorganismen ohne freien Sauerstoff leben können und eben deshalb die Gährung und die Fäulniss hervorrufen. Der angeführte Versuch mit Gelatine, sowie die oben mitgetheilten Versuche stellen es ausser allen Zweifel, dass sobald die zur Aussaat benutzten Keime der Spaltpilze frisch und jung sind, und die Möglichkeit für das Entweichen der flüchtigen Fäulnissprodukte geboten ist, regelmässig die Fäulniss eintreten muss. Auf welche Weise die Zersetzung der Proteïnsubstanzen bei Luftausschluss geschieht, habe ich in meiner Abhandlung: „über den chemischen Mechanismus der Fäulniss“ gezeigt. Allerdings bin ich der Ansicht, dass

bei der Fäulniss der Proteïnsubstanzen bei Luftausschluss Produkte gebildet werden, wie z. B. Glycocoll, Buttersäure, Essigsäure, Phenol, Indol u. s. w., welche nicht weiter in noch einfachere Verbindungen übergeführt werden können. Einige von ihnen, wie z. B. Essig- oder Buttersäure, können erst durch die nur an der Luft lebensfähigen Spaltpilze — mit Hilfe des atmosphärischen Sauerstoffs — zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Die Fäulniss der Proteïnsubstanzen ist darin der Alkoholgährung gleich. Aehnlich wie durch die Hefe der Zucker zu Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird und mit der vollständigen Ueberführung des Zuckers in die obigen Produkte die Alkoholgährung vollendet ist, so verhält es sich mit der Fäulniss. Für beide Processe ist der Zutritt oder Ausschluss des Sauerstoffs gleichgültig. So wie der aus Zucker entstandene Alkohol durch die nur an der Luft vegetirenden Pilzformen zu Essigsäure und schliesslich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, ebenso werden bei Luftzutritt die durch die Fäulniss gebildeten Fettsäuren, sowie gewisse Amidosäuren durch bestimmte Formen der Spaltpilze zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verbrannt.

Lässt man Lösungen von Proteïnsubstanzen an der Luft faulen, so sind sie gleichzeitig der Einwirkung der anaërobien Formen in der Tiefe der Flüssigkeit und der Luftspaltpilze an der Oberfläche ausgesetzt. So erklärt es sich, weshalb schon in den ersten Stunden der Fäulniss, wo noch viel unzersetztes, in der Siedhitze coagulirendes Eiweiss vorhanden ist, bereits auch die einfachsten Produkte: wie Kohlensäure und Ammoniak sich vorfinden. Ein Theil der entstandenen Kohlensäure und des Ammoniaks rührt jedenfalls von der Thätigkeit der anaërobien Fermente her, da bekanntlich bei der Hydratation der Eiweisskörper stets Kohlensäure und Ammoniak, und zwar im Verhältniss wie 1:2 (Schützenberger) abgespalten werden. Die Produkte, welche aus Eiweiss durch die anaërobien Spaltpilze gebildet werden, entsprechen denen, welche auch durch Schmelzen von Eiweiss

mit Kalihydrat erhalten werden. Der chemische Mechanismus ist in beiden Fällen der gleiche. Dass aber ein anderer Theil der bei der Fäulniss auftretenden Kohlensäure erst durch Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs entsteht, kann leicht auf folgende Weise demonstrirt werden: Ein mit Eiweisslösung und etwas Pankreassaft zur Hälfte gefülltes Kölbchen wird, nachdem es luftleer ausgepumpt worden, zugeschmolzen und der Fäulniss bei 40° überlassen. Nach einigen Tagen ist ein Theil des Eiweisses in Peptone, Amidosäuren, Ammoniaksalze der flüchtigen Fettsäuren und der Kohlensäure, in Indol u. s. w. übergeführt worden. Beim Oeffnen des Kölbchens entweicht nur wenig Gas, das reichlich Wasserstoff enthält. Schmilzt man nun jetzt, wo Luft hinzugetreten, von Neuem das Kölbchen zu, so ist nach mehrtägiger Digestion bei 40° aller Sauerstoff verschwunden, beim Oeffnen des Kölbchens entweicht viel Gas, das vorwiegend aus Kohlensäure besteht.

Wohl nirgends sind die Bedingungen für die Fäulniss bei Sauerstoffausschluss so günstig, als wie im Dickdarme des Menschen und der höheren Thiere. Dass die Fäulniss hier bei völligem Sauerstoffabschluss vor sich geht, halte ich für sehr wahrscheinlich. Mit den Speisen verschluckter atmosphärischer Sauerstoff gelangt nicht bis hierher; er wird bereits im oberen Theil des Dünndarms vollkommen aufgezehrt. Die Dünndarm- und vollends die Dickdarmgase enthalten keine Spur Sauerstoff mehr, wie dies aus verschiedenen Analysen hervorgeht. Dass dem Oxyhämoglobin in den Capillaren der Dickdarmschleimhaut durch die im Lumen des Darmrohres vorhandenen Fäulnissorganismen Sauerstoff entzogen werden könnte, ist nicht wahrscheinlich, wenn ich auch zugeben will, dass der directe Beweis hierfür noch zu liefern ist. Aus den Versuchen Kauffmann's[1]) geht aber hervor, dass die das Oxyhämoglobin führenden Blutkörperchen, ähnlich wie Ozon, den Fäulnissorganismen deletär sind. Wenn demnach im Dickdarm der Thiere keine Spur freien Sauerstoffs vorhanden ist, und trotzdem nachgewiesenermaassen

1) Dies. Journ. [2] 18, 79.

hier der Hauptsitz der Fäulnissprocesse ist, so haben wir in dem Umstande, dass die Fäulnissprodukte von der Darmschleimhaut aus bald resorbirt werden und so die Anhäufung derselben vermieden wird, einerseits den einfachsten Beweis der Anaërobiose der Fäulnissbacterien und andererseits die einfachste Erklärung, weshalb in sauerstofffreien, aber zugeschmolzenen Gefässen die Fäulniss nach einiger Zeit aufhören muss.

Der menschliche Organismus bietet in gewissen pathologischen Verhältnissen einen weiteren Beweis dafür, dass in dem Maasse, als das Entweichen der Fäulnissprodukte behindert ist, der Gang der Fäulniss ausserordentlich verlangsamt, oder auch zum Stillstand gebracht werden kann. Es sind dies Fälle, wo aus verschiedensten Ursachen Ansammlungen von serösen Flüssigkeiten oder Eiter im Körper vorkommen, dort der Fäulniss unterliegen, und indem der angesammelte Eiter gegen die nächste Umgebung durch fibrinöse Ablagerungen von dem umgebenden Gewebe abgegrenzt wird, ein abgeschlossener Sack entsteht, aus welchem entweder gar nicht oder nur schwierig die Fäulnissprodukte entweichen können. Zum besseren Verständniss will ich hier zwei derartige Fälle anführen, wo ich den Eiter durch die Freundlichkeit meiner Collegen, Prof. Demme und Prof. Lichtheim, wenige Minuten nach der Entleerung untersuchen konnte.

Frau H., 28 Jahre alt, erkrankte am 3. October 1877 an den Symptomen einer acuten Cystitis. Am 23. Septbr. 1878 machte sich zum ersten Male deutlicher eine Geschwulst in der linken Lendengegend bemerkbar. Am 23. November des gleichen Jahres wurde die Geschwulst punktirt und etwa ein halbes Liter eines äusserst stinkenden Eiters entleert. Am 8. December erfolgte der Tod unter allmähliger Erschöpfung der Kräfte. Die Section ergab: Caries der zwei untersten Brust- und des obersten Lendenwirbels, Tuberculose der linken Niere, enormer Congestionsabscess in der linken Lendengegend, tuberculoses Ulcus der hinteren Blasenwand in der Nähe der Einmündung des linken Harnleiters. Den am 23. November entleerten Eiter habe ich sofort

mikroskopisch untersucht und auf Taf. I, Fig. 3 abgebildet. Man sieht nur Eiter-, keine rothen Blutkörperchen. Die Eiterkörperchen sind entweder mit Coccen bedeckt oder auch in eine formlose, ebenfalls mit Coccen bedeckte Masse verwandelt. Man sieht dann sowohl vereinzelte Coccen von 0,5—1 Mikrometer im Durchmesser, als auch Diplococcen und ganze Coccencolonien. Von anderen Spaltpilzformen sind nur kurze Stäbchen von 3—8 Mikrometer Länge, einige davon als Köpfchenbacterien vorhanden. Der Gesammteiter wurde mit 50 Grm. in wenig Wasser gelöster Oxalsäure angesäuert, wobei Kohlensäure entwich; hierauf mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt, der abgegossene Aether bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, sodann mit Natronlauge versetzt und von Neuem mit wenig Aether übergossen. Die ätherische Lösung wurde von dem Fett und abgeschiedenen Natronseifen filtrirt, der Aether in einer kleinen Retorte verdunstet, schliesslich mit Wasser versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigte sich Indol, das sich in der Vorlage krystallinisch absetzte, im Ganzen 0,023 Grm. Doch war in den Laugen noch mehr davon vorhanden. Durch Ansäuern des Retortenrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und erneuertes Destilliren wurde Phenol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, wovon ich nach der Fällung mit Bromwasser 0,019 Grm. Tribromphenol erhielt.

Johann H., 70 Jahre alt, erkrankte acut am 14. Januar 1879; am 15. konnte man einen Erguss in die rechte Pleurahöhle nachweisen. Am 27. wurden durch Punction 1750 Cctm. stinkenden Eiters aus der Pleurahöhle entleert. Patient starb am 31. Januar. Wie die Section ergab, stand der pleuritische Erguss im Zusammenhange mit einem Abscess der Lendengegend, der wahrscheinlich die Folge eines Schlages war, den Patient vor $1^1/_2$ Jahren erhalten hat. Aus dem stinkenden Eiter, auf die gleiche Weise wie im vorhergehenden Falle behandelt, erhielt ich 0,082 Grm. Indol und 0,0284 Grm. Tribromphenol = 0,0080 Grm. Phenol. Die am Tage vor der Punction gesammelte 24stündige Harnmenge mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, lieferte 0,807 Grm. Tribromphenol = 0,2291 Grm. Phenol. Hervorheben

möchte ich, dass hiermit überhaupt zum ersten Male aus stinkenden, eitrigen Abscessen neben Phenol Indol in Substanz erhalten worden ist. Die im Eiter des an purulenter Pleuritis verstorbenen Mannes vorgefundenen Mikroorganismen sind auf Taf. I, Fig. 4 abgebildet. Die Eiterkörperchen sind mit Coccen bedeckt und nur spärliche Eiterzellen sind zerstört und zu formlosen Klumpen verwandelt. Die Mikroorganismen sind einzig und allein durch vereinzelte Coccen vertreten. Im ganzen Gesichtsfelde war nur ein Diplococcos (*a*) und ein Tetracoccos (*b*) zu finden. Aehnlich also wie in den künstlichen Fäulnissversuchen bei Sauerstoffausschluss finden sich auch hier im Eiter, wohin kein Sauerstoff gelangen kann, die gleichen Organismen — nämlich Coccen. Aus dem Umstande, dass die meisten Eiterkörperchen ihre Form beibehalten haben, obgleich die Eiteransammlung monatelang bestand, ergiebt sich, dass die Fäulniss in solchen abgeschlossenen Eiterhöhlen ausserordentlich langsam verlaufen muss.

In meinen früheren Publicationen habe ich mehrfach hervorgehoben, dass die Fäulniss bewirkenden Mikroorganismen nicht allein im Darmrohr, sondern deren Keime auch in lebendigen, gesunden Geweben des Thierkörpers enthalten seien; zumeist in den beiden, durch ihre Ausführungsgänge mit dem Darmrohr communicirenden Drüsen, dem Pankreas und der Leber. Dagegen habe ich stets betont, dass weder im Blute, noch in den Geweben gesunder Menschen oder Thiere jemals Fäulniss stattfindet. In Uebereinstimmung mit Nägeli glaube ich, dass, so lange die normalen chemischen und physikalischen Vorgänge in den Zellen des Thierkörpers verlaufen, eben diese Lebensprocesse der Zellen das Aufkommen des Lebens der Spaltpilze behindern. Nur in Höhlungen, Flüssigkeiten oder festen Geweben, wie im Darmkanal, pathologischen Exsudaten, sowie abgestorbenen oder krankhaft stark afficirten Geweben können die Spaltpilze, weil eine Concurrenz der thierischen Zellen nicht besteht oder zu schwach ist, entsprechend den gegebenen Ernährungsverhältnissen, sich vermehren und die ihnen eigenthümlichen Produkte bilden. Als Bestätigung dieser Ansicht

können die beiden oben angeführten Fälle dienen. Wir sehen hier in dem kleinen Becken, resp. in der Pleurahöhle eine unzählige Menge von Coccen, welche, indem sie die Eiterkörperchen zersetzen, alle für die Fäulniss charakteristischen Produkte bilden. Dass aber in krankhaft afficirten Theilen nicht immer Fäulniss eintreten muss, beweist schon das häufige Vorkommen von pathologischen Flüssigkeiten, in denen weder Mikroorganismen, noch die charakteristischen Fäulnissprodukte zu finden sind.

Auf welchem Wege die Mikroorganismen in solche Theile unseres Körpers gelangen, wo von Luftzutritt nicht die Rede sein kann, bleibt vorläufig eine unbeantwortete Frage. Allein die Annahme halte ich für berechtigt, dass sie wie beim kranken, so auch beim gesunden Menschen vom Darme aus, vielleicht durch die Lymphgefässe, in die entlegensten Theile des Körpers gelangen können, und nur deshalb in gesunden Theilen keine Fäulniss bewirken, weil die Lebensprocesse der Zellen sie daran hindern. Dass die Fette vom Darme aus nicht als Seifen, sondern als Emulsion in Form kleinster Tröpfchen resorbirt werden, wird von Niemandem mehr bezweifelt. Weshalb sollten dann nicht auch die Coccen, deren Durchmesser zum Mindesten eben so klein oder noch kleiner ist, als der eines Fetttröpfchens, vom Darme aus in die Gewebe gelangen können? Es ist mir daher befremdend, dass das Vorkommen von Spaltpilzen oder deren Keimen in normalen Geweben des Thierkörpers trotz allen, namentlich von physiologischer Seite, hierfür beigebrachten Beweisen noch immer von den Mikrographen geläugnet wird. Es mag dies vielleicht dadurch bedingt sein, dass gerade das Blut, das nach meinen Beobachtungen in der Regel die wenigsten oder gar keine Spaltpilze enthält, am häufigsten daraufhin untersucht worden ist. Der gleiche Mikroskopiker[1]), welcher findet, dass selbst das destillirte Wasser fast niemals frei von Bacterien ist, giebt auf Grund seiner Untersuchungen mit Hülfsmitteln, die das Uebersehen von Bacterien und ihre Verwechselung mit gleich

[1]) Dr. Robert Koch, Untersuchungen über die Aetiologie der Wundinfectionskrankheiten. Leipzig 1878, S. 37 und 22.

grossen, körnigen Massen nicht zulassen (?), an, „dass die Bacterien im Blut und in den Geweben des gesunden thierischen sowohl, als menschlichen Organismus nicht vorkommen.“ Für mich bleiben die positiven Angaben von Tiegel, Burton Sanderson u. A., sowie meine eigenen Beobachtungen mehr beweisend, als die negativen Erfolge, welche die wenigen bisherigen Versuche gehabt haben, Spaltpilze in normalen Geweben durch Färben mikroskopischer Schnitte nachzuweisen.

Zum Schluss spreche ich Herrn Dr. Schaffer meinen aufrichtigen Dank aus für den Eifer und die Geschicklichkeit, mit welchen er mich bei der Ausführung dieser Versuche unterstützt hat.

Bern, im April 1879.

Erklärung der Tafel.

Fig. I. Mikroorganismen entstanden in luftleeren zugeschmolzenen Kölbchen in 1 % Leimlösung, mit einem Tropfen Pankreassaft versetzt, nach 20tägiger Fäulniss bei 40°. Es sind hier vorwiegend einzelne Coccos von 0,5—0,8 Mikrometer im Durchmesser zu sehen. (*a*) Köpfchenbacterien. (*b*) eine Coccoscolonie. Die Coccos liegen in einer schleimigen Masse und die Colonie schwimmt als Ganzes mit dem Flüssigkeitsstrome.

Fig. II. Mikroorganismen, entstanden bei Sauerstoffausschluss nach achttägiger Fäulniss bei 40° des pankreatischen Saftes. (*a*) Coccos 0,5 — 1 Mikrometer im Durchmesser. (*b*) Torulaform derselben. (*c*) Mikrobacterien 3—5 Mikrometer im Durchmesser. (*d*) Köpfchenform derselben. (*f*) grosse Coccos von 3—5 Mikrometer im Durchmesser, mit stielartigen Fortsätzen. (*e*) Hantelform derselben.

Fig. III. Eiter aus dem Abscess der an Nierentuberculose leidenden Frau. (*a*) Eiterkörperchen, mit Coccen bedeckt. (*b*) Eiterkörperchen, in eine formlose Masse verwandelt und mit Coccen bedeckt. (*c*) vereinzelte Coccen von 0,5 — 1,0 Mikrometer im Durchmesser. (*d*) eine Coccoscolonie. (*f*) Bacterien von 3 bis 8 Mikrometer Länge.

Fig. IV. Eiter des an eitriger Pleuritis verstorbenen Mannes. Die Eiterkörperchen sind wie in Fig. III, mit gleichen Coccosformen bedeckt. (*a*) Diplococcos. (*b*) Tetracoccos.

Die Bilder sind nach einer tausendfachen Vergrösserung (Leitz-sches Ocular III, Objectiv IX, Immersionssystem) gezeichnet.

Ueber Paraoxysalicylsäure;

von

Dr. A. Goldberg.[1])

Bei der Darstellung von Oxysalicylsäure sind Lautemann, Liechti und Demole von Jodsalicysäure ausgegangen, welche direct aus Salicylsäure dargestellt war. Lautemann erhielt bei der Jodirung[2]) — er liess entweder Jod in der Hitze direct auf Salicylsäure einwirken, oder er erhitzte eine weingeistige Lösung von Jod und Salicylsäure mehrere Stunden lang — neben Monojodsalicylsäure noch Di- und Trijodsalicylsäure, ausserdem Trijodphenol und einen von ihm auch näher beschriebenen rothen Körper. Der Schmelzpunkt seiner Jodsalicylsäure lag bei 196°; sie färbte Eisenchlorid violett und gab beim Einkochen mit Kalilauge eine Oxysäure vom Schmelzpunkte 193°, die bei der Destillation mit Bimstein hauptsächlich Brenzcatechin und nebenbei, aber stets nur in geringen Mengen, Hydrochinon lieferte.

Der Gleichung:

$$5C_7H_6O_3 + 2J_2 + JHO_3 = 3H_2O + 5C_7H_5JO_3$$

entsprechend erhielten Liechti[3]) und Demole[4]) in Uebereinstimmung mit einander neben Dijodsalicylsäure Monojodsalicylsäure vom Schmelzpunkte 184° und aus dieser durch Schmelzen mit Kalihydrat eine Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 183°, die bei der Destillation mit Bimstein als Hauptproduct Hydrochinon und nebenbei — aber nur in unbedeutenden Mengen — Brenzcatechin lieferte. Demole[5]) fand ferner, dass reine Dijodsalicylsäure, mit Kalihydrat verschmolzen, gleichzeitig Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 183° und die dieser isomere Protocatechusäure liefert und glaubt nun, weil Lautemann nach Abspaltung der Kohlensäure als Hauptproduct

---

1) Auszug aus der Dissertation des Verfassers. Würzburg 1878.
2) Ann. Chem. Pharm. **120**, 311 u. ff.
3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 129.
4) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1436 u. ff.
5) Daselbst **7**, 1349.

das der Protocatechusäure entsprechende Dioxybenzol erhalten hat; dass dieser nicht reine Monojodsalicylsäure, sondern ein Gemenge von Mono- und Dijodsalicylsäure verschmolzen und nur zu den Analysen reine Substanz verwendet habe. Ein Gemenge von Mono- und Dijodsalicylsäure, welches ungefähr drei Theile Dijodsalicylsäure, und einen Theil Monojodsalicylsäure enthält, schmilzt nach Demole auch bei 196°, dem Schmelzpunkte, welchen Lautemann für seine Monojodsalicylsäure angiebt.

v. Rakowsky und Leppert[1]) erhielten aus Brom- und Jodsalicylsäure eine Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 196°—197°, welche beim Erhitzen im Schwefelsäurebad bis 215° nur Hydrochinon, beim Erhitzen über freiem Feuer aber neben Hydrochinon in geringeren Mengen auch Brenzcatechin lieferte.

W. Fischer hingegen[2]), welcher auf Veranlassung von Hlasiwetz die Liechti-Demole'schen Arbeiten wiederholte, erhielt bei der directen Jodirung der Salicylsäure zwei isomere Monojodsalicylsäuren, von verschiedenem Schmelzpunkt und Ansehen, deren eine von 195—196° Schmelpunkt beim Verschmelzen mit Alkalien eine bei 196—197° schmelzende Oxysalicylsäure lieferte; dieselbe ergab beim Destilliren mit Bimstein als Spaltungsproduct nur Hydrochinon von 169° Schmelzpunkt und ist nach genauerer Untersuchung von Hlasiwetz und Habermann als identisch mit der von ihnen früher erhaltenen und beschriebenen Gentisinsäure[3]) erklärt worden.

Der Hauptzweck der hier niedergelegten Untersuchung war nun der, von der zuerst von R. Schmitt[4]) dargestellten Diazosalicylsäure ausgehend, Oxysalicylsäure darzustellen, einestheils um die so erhaltene Oxysäure mit den Säuren, welche die vorgenannten Forscher erhielten, zu vergleichen,

---

1) Zeitschr. Chem. 1871, S. 709. — Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 170; **8**, 788, 976.

2) Ann. Chem. Pharm. **180**, 347.

3) Daselbst **175**, 66.

4) R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321 ff.

anderntheils, weil sich bei Derivaten von Diazoverbindungen die Zugehörigkeitsfrage leichter entscheiden lässt.

Die Darstellung der Oxysalicylsäure aus Diazosalicylsäure gelingt auf 2 Arten — indirect dadurch, dass bei der Behandlung der Diazosäure mit einer concentrirten wässrigen Jodwasserstoffsäurelösung Jodsalicylsäure und aus dieser durch Schmelzen mit Alkalien Oxysalicylsäure resultirt, direct durch Kochen der Diazosalicylsäure mit Wasser, entsprechend der Gleichung:

$$C_6 \begin{matrix} O \\ N=N> \\ COOH \\ H_3 \end{matrix} + H_2O = C_6 \begin{matrix} OH \\ OH \\ COOH \\ H_3 \end{matrix} + N_2.$$

Bevor wir jedoch hierauf speciell eingehen, mögen einige bei der Nitro-, Amido- und Diazosalicylsäure gemachte Beobachtungen und gewonnene Resultate, desgleichen eine neue Darstellungsweise der Paranitro- und Paradiazosalicylsäure vorausgeschickt werden.

Diazosalicylsäure.

Die zur vorgenommenen Untersuchung nöthige Diazosalicylsäure wurde nach der Schmitt'schen Vorschrift[1]) gewonnen. Von den bei der Nitrirung auftretenden isomeren Nitrosalicylsäuren wurde nur die am schwersten lösliche weiter verarbeitet; sie ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus heisser wässriger Lösung bei der Analyse vollkommen stimmende Zahlen und hatte den Schmelzpunkt 228°, der durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr geändert wird. Sie lieferte beim Erhitzen mit Kalk oder Bimstein Paranitrophenol von 114° Schmelzpunkt.[2]) Bei der trockenen Destillation der daraus gewonnenen Amidosalicylsäure erhielt R. Schmitt[3]) das bei 170° schmelzende Para-

---

1) R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321 ff.

2) Dissertation v. Edm. Alleyne Cook, Marburg 1865: Ueber Amido- und Isoamidophenylsäure.

3) R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321 ff.

amidophenol — damals von ihm Oxyanilin genannt, durch welche Spaltungsproducte die bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure hinlänglich als Paranitrosalicylsäure charakterisirt ist.

Das Doppelsalz von Chlorzinnchlorwasserstoffamidosalicylsäure erwies sich, bei 120° getrocknet, von der Zusammensetzung:

$$C_6\begin{matrix}H_3NCl\\OH\\H_3\\COOH\end{matrix} + SnCl_2.$$

Das Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun ausgefällt.

Die Analyse dieses mehrmals umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Zinndoppelsalzes ergab folgende Zahlen:

0,5905 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegten Kupferdrehspähnen 0,4695 Grm. CO_2 und 0,1250 Grm. H_2O, entsprechend 21,69 % C und 2,35 % H.

1,6025 Grm. Substanz lieferten nach der Dumas'schen Methode bei 755,9 Mm. und 21° 58,5 Ccm. N, entsprechend 52,68 Ccm. bei 760 Mm. und 0° = 0,0660 Grm. N, entsprechend 4,12 % C.

0,9848 Grm. Substanz lieferten 1,1282 Grm. AgCl + 0,0054 Grm. Ag, entsprechend 28,51 % Cl.

1,0440 Grm. Substanz lieferten 0,4130 Grm. SnO_2, entsprechend 0,3262 Grm. Sn oder 31,34 % Sn. (Das Sn wurde durch H_2S ausgefällt, das SnS durch Glühen in SnO_2 umgewandelt.)

Berechnet.			Gefunden.	
C_7	= 84	= 22,18	C	= 21,69
H_8	= 8	= 2,12	H	= 2,35
Cl_3	= 106,5	= 28,14	Cl	= 28,51
N	= 14	= 3,71	N	= 4,12
Sn	= 118	= 31,18	Sn	= 31,34
O_3	= 48	= 12,72		
	378,5	100		

Die Diazosalicylsäure wurde dargestellt durch Zusatz von Salpetrigsäureester zur alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffamidosalicylsäure oder durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in verdünnte wässrige oder alkoholische Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure. Alle drei Methoden liefern gleich günstiges Resultat. Die wässrige Lösung der salzsauren Amidosäure muss aber vollkommen zinnchlorürfrei sein. Enthält sie noch Spuren von Zinn-

chlorür, resp. Zinnchlorid, so entsteht beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid zuerst ein heftiges Schäumen und eine missfarbige, schlammige Ausscheidung, die Bildung der Diazosalicylsäure wird dadurch bedeutend beeinträchtigt.

Für ein schnelles Arbeiten empfiehlt es sich, das Filtrat vom Zinnsulfür durch gelindes Kochen erst vom Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Erkalten sofort Salpetrigsäureanhydrid einzuleiten.

Die Mutterlaugen der Diazosalicylsäure, sowohl bei Anwendung von wässriger, wie alkoholischer Lösung der Chlorwasserstoffamidosalicylsäure hinterliessen nach dem Eindampfen einen theils harzigen, theils aus schmutzig gelblichen Nadeln bestehenden Rückstand.

Bei Anwendung von wässriger Lösung der Chlorwasserstoffamidosalicylsäure, welche viel freie Salzsäure enthielt, bestand dieser Rückstand grösstentheils aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, welches, nachdem es durch Sublimiren von dem anhängenden Harz gereinigt war, bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 30,00 % C und 0,63 % H ergab, während Tetrachlorchinon allein 29,28 % C und 0,60 % H verlangen würde. Während des Eindampfens der Mutterlaugen entwickelte sich Chlor in beträchtlichen Mengen.

Bei Anwendung von alkoholischer Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure, welche keine überschüssige Salzsäure enthielt, bestand der krystallinische Rückstand der Mutterlaugen der Diazosalicylsäure meist aus einem Gemenge von Harz, Salicylsäure[1]) und Paranitrosalicylsäure. In allen den Fällen aber, wo unter fortgesetztem Abkühlen Salpetrigsäureanhydrid in grossem Ueberschusse zugeleitet wurde — es wurde von

---

[1]) Die Salicylsäure wurde durch Sublimiren oder durch Ueberführung in das in heissem Wasser lösliche Silbersalz von der Nitrosalicylsäure und dem Harz getrennt. Die sublimirte Säure von 156° Schmelzpunkt lieferte bei der Verbrennung 60,90 % C und 4,55 % H, berechnet 60,87 % C und 4,35 % H. Das mehrmals umkrystallisirte Silbersalz bei 100° getrocknet lieferte:

34,02 % C, 2,26 % H, 44,07 % Ag,
berechnet: 34,29 % C, 2,04 % H, 44,08 % Ag.

der bereits ausgefällten Diazosäure wiederholt filtrirt, und da der letste Rest Diazosäure sehr schwer ausfällt, in das Filtrat immer wieder Salpetrigsäureanhydrid zugeleitet, bis nach längerem Stehen auch nicht die geringste Spur mehr ausfiel —, bis also die gesammte gelöste Chlorwasserstoff-amidosalicylsäure in Diazosäure umgesetzt war, resultirte neben etwas Harz nur Paramononitrosalicylsäure, die vom Harz mechanisch getrennt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässriger Lösung zur Analyse tauglich erhalten werden konnte. Sie erwies sich als stickstoffhaltig und lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und viel vorgelegten Kupferdrehspähnen folgende Zahlen:

0,2310 Grm. Substanz gaben 0,0640 Grm. H_2O und 0,3875 Grm. CO_2, entsprechend 45,76 % C und 3,07 % H.

Berechnet.					Gefunden.		
C_7	=	84	=	45,90	C	=	45,76
H_5	=	5	=	2,73	H	=	3,07
N	=	14	=	7,65			
O_5	=	80	=	43,72			

Sie hatte alle Eigenschafteu der gewöhnlichen Paranitrosalicylsäure, sie war schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, bildete nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier einen seidenglänzenden Filz, entwickelte bei starkem Erhitzen den süsslichen Nitrophenolgeruch und schmolz bei 227°.

Die bei einigen Behandlungen nebenbei aufgetretene Salicylsäure kann sich natürlich unmöglich durch die Nitrirung und Amidirung mit durchgeschleppt haben; sie ist vielmehr durch kochenden Alkohol aus Diazosalicylsäure, welche sich durch Einwirkung von in den Mutterlaugen absorbirtem Salpetrigsäureanhydrid auf noch unangegriffene und gelöste salzsaure Amidosalicylsäure beim Erwärmen gebildet hat, regenerirt worden. Ihre Bildung wurde ja, wie oben erwähnt, auch vermieden, wenn unter fortgesetztem Kühlen Salpetrigsäureanhydrid in bedeutendem Ueberschusse zugeleitet wurde, so dass dann alle Amidosäure umgesetzt werden musste. Da aber dann doch noch Paranitrosalicylsäure neben etwas Harz entstanden war, so ist die Möglichkeit der Erklärung ihrer

Bildung aus Salicylsäure nach der Hlasiwetz-Weselsky'-schen[1]) Reaction ausgeschlossen.

Die stets beobachtete gleichzeitige Bildung der Nitrosalicylsäure erklärt sich vielmehr am einfachsten, wenn wir annehmen, dass sich neben dem Hauptprocesse der Diazosäurebildung:

$$\text{I)}\quad C_6\begin{matrix}HO\\NH_2\\COOH\\H_3\end{matrix} + HNO_2 = C_6\begin{matrix}O\\N=N>\\COOH\\H_3\end{matrix} + 2\,H_2O$$

noch folgender Process in untergeordnetem Grade abspielt:

$$\text{II)}\quad C_6\begin{matrix}HO\\NH_2\\COOH\\H_3\end{matrix} + 2\,HNO_2 = C_6\begin{matrix}HO\\NO_2\\COOH\\H_3\end{matrix} + N_2 + H_2O.$$

Der Process II) kann sich auch in zwei Phasen verlaufend gedacht werden:

$$\text{1)}\quad C_6\begin{matrix}HO\\NH_2\\COOH\\H_3\end{matrix} + HNO_2 = C_6\begin{matrix}O\\N=N>\\COOH\\H_3\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

$$\text{2)}\quad C_6\begin{matrix}O\\N=N>\\COOH\\H_3\end{matrix} + HNO_2 = C_6\begin{matrix}OH\\NO_2\\COOH\\H_3\end{matrix} + N_2.$$

Die Darstellung vou Nitrosalicylsäure und Diazosalicylsäure wurde auch nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky[1]) versucht.

In alkoholischer Lösung wirkt Salpetrigsäureanhydrid auf Salicylsäure bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur in ganz geringem Grade ein; nach mehrstündigem Einleiten von N_2O_3 konnte die Salicylsäure aus alkoholischer Lösung vollkommen unverändert wiedergewonnen werden.

Wird aber in eine ätherische Lösung von Salicylsäure ein Strom von Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, so färbt

---

[1]) Sitzungsberichte v. 14. Januar 1875 der mathemat.-naturwissenschaftl. Classe der Wiener Akademie; Ber. Berl. chem. Ges. 8, 98, folgender Abschnitt dieser Abhandlung.

sich die Flüssigkeit sehr bald gelb und scheiden sich an den Wänden des Gefässes und an der Oberfläche der Flüssigkeit eine geringe Menge rother Kryställchen ab. Aus dem Filtrat von diesen rothen Kryställchen wird nach dem Abdestilliren des Aethers eine schwach gefärbte krystallinische Masse erhalten, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heissem Wasser umkrystallisirt in langen, gelblichen Nadeln anschiesst, die sich beim Pressen zwischen Filtrirpapier zu einem seidenglänzenden Filz zusammenlagern. Beim Erhitzen mit Kalk ist Nitrophenolgeruch wahrzunehmen. Die mehrmals umkrystallisirte und getrocknete Substanz hatte den Schmelzpunkt 228°; die Ergebnisse der Analyse stimmten gleichfalls für Paramononitrosalicylsäure.

0,2689 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen 0,4541 Grm. CO_2 und 0,0730 Grm. H_2O, entsprechend 46,06 % C und 3,01 % H.

0,6888 Grm. Substanz lieferten nach der Dumas'schen Methode bei 754,8 Mm. und 21,5° 48,4 Ccm. N, reducirt auf 760 Mm. und 0° = 46,854 Ccm. N = 0,05454 Grm. N, entsprechend 7,92 % N.

Berechnet für $C_6\begin{matrix}HO\\NO_2\\COOH\\H_3\end{matrix}$						Gefunden.		
C_7	=	84	=	45,90		C	=	46,06
H_5	=	5	=	2,73		H	=	3,01
N	=	14	=	7,65		N	=	7,92
O_5	=	80	=	43,72				
				100				

Die Krystallnädelchen, die sich sofort beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid gebildet hatten, wurden auf einem Filter gesammelt und mit Aether ausgewaschen. Getrocknet verpufften sie lebhaft beim Erhitzen; beim Kochen mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäurelösung entwickelten sie Stickstoff unter Bildung von Jodsalicylsäure. Die erst röthlich erhaltene Jodsalicylsäure in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und dadurch ziemlich weiss geworden, hatte, gehörig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. den Schmelzpunkt 196°, genau denselben Schmelzpunkt, wie er auch für die aus der gewöhnlichen Diazosalicylsäure dar-

gestellte Jodsalicylsäure[1]) gefunden wurde, auch ganz gleiche Krystallform mit dieser.

0,3272 Grm. Substanz der auf dem Filter gesammelten rothen Kryställchen gut ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet gaben 0,6127 Grm. CO_2 und 0,0724 Grm. H_2O, entsprechend 51,07 % C und 2,44 % H.

Berechnet für $C_6 \begin{matrix} O \\ N=N> \\ COOH \\ H_3 \end{matrix}$ — Gefunden.

C_7 = 84 = 51,21				C	=	51,07
H_4 = 4 = 2,44				H	=	2,44
N_2 = 28 = 7,07						
O_3 = 48 = 29,28						

Reactionen und Analyse der rothen Kryställchen stimmen also vollkommen auf Diazosalicylsäure.

Aus der oben erwiesenen Identität der aus dieser Diazosalicylsäure resultirenden Jodsalicylsäure mit der Jodsalicylsäure, welche R. Schmitt 1864 aus seiner, der gewöhnlichen Paradiazosalicylsäure darstellte, folgt die Identität der beiden Diazosäuren selbst.

Die Ausbeute an Diazosalicylsäure betrug aber kaum den zwanzigsten Theil der zugleich erhaltenen Nitrosalicylsäure.

Der Process der Nitro- und Diazosalicylsäurebildung kann daher nicht ganz analog dem Processe der Bildung des Nitro- und Diazophenols formulirt werden, da die Gleichungen:

$$\begin{cases} \text{I)} & C_6H_6O + 2\,N_2O_3 = C_6H_4N_2O + N_2O_5 + H_2O \\ \text{II)} & 2\,C_6H_6O + N_2O_5 = 2\,C_6H_5(NO_2)O + H_2O \end{cases}$$

zusammen diesen Process quantitativ ausdrücken sollen; in unserem Falle wird vielmehr den Thatsachen am meisten Rechnung getragen, wenn wir annehmen, dass sich neben dem Processe:

---

[1]) Folgender Abschnitt, S. 369.

$$\text{III)}\quad 3\,C_6\begin{matrix}H_4\\OH\\COOH\end{matrix} + 2\,N_2O_3 = 2\,C_6\begin{matrix}H_3\\NO_2\\OH\\COOH\end{matrix}$$

$$+ C_6\begin{matrix}H_3\\O\\N=N\\COOH\end{matrix}\!\!> + 2\,H_2O$$

in untergeordnetem Grade noch der Process:

$$\text{IV)}\quad 2\,C_6\begin{matrix}H_3\\O\\N=N\\COOH\end{matrix}\!\!> + H_2O + N_2O_3 = 2\,C_6\begin{matrix}H_3\\OH\\NO_2\\COOH\end{matrix} + 2\,N_2$$

abspielt. Auf die Gleichung IV) wurden wir übrigens schon an anderer Stelle geführt[1]), um nämlich die Bildung der Nitrosalicylsäure in den Mutterlaugen der Diazosalicylsäure zu erklären. Wie dort gilt auch hier für Gleichung IV) die Bedingung, dass die Diazosalicylsäure in statu nascendi in die Reaction eintritt, indem für gewöhnlich Salpetrigsäureanhydrid auf Diazosalicylsäure gar nicht einwirkt; Diazosalicylsäure, in Wasser, Aether oder Alkohol suspendirt, blieb bei tagelangem Einleiten von N_2O_3 vollkommen unverändert.

Die Bildung von Paradiazosalicylsäure neben Paramononitrosalicylsäure ist übrigens in allen Fällen der Darstellung beobachtet worden, auch blieben die Mengenverhältnisse zwischen diesen beiden zugleich auftretenden Körpern anscheinend immer dieselben.

Jodsalicylsäure aus Diazosalicylsäure dargestellt.

Die Beobachtung von R. Schmitt[2]), dass Paradiazosalicylsäure mit gesättigter wässriger Jodwasserstoffsäurelösung gekocht unter Stickstoffentwicklung Jodsalicylsäure liefert, bietet eine vortreffliche Methode zur Darstellung der Parajodsalicylsäure dar. Die Einwirkung der Jodwasserstoff-

---

[1]) Diese Abhandlung S. 365.

[2]) R. Schmitt, Zeitschr. Chem. 1864, S. 321.

säure auf Diazosalicylsäure beginnt schon in der Kälte; um aber alle Diazosalicylsäure umzusetzen und die Reaction zu beschleunigen, muss mässig erwärmt werden. Im ersten Stadium der Reaction tritt mitunter unter Farbenveränderung eine völlige Lösung ein, während die Jodsalicylsäure in kaltem Wasser unlöslich ist; es ist wahrscheinlich, dass in dem Momente der Lösung sich Jodwasserstoffdiazosalicylsäure bildet, die sich aber sofort wieder unter Stickstoffentwicklung in Jodsalicylsäure umsetzt. Die so erhaltene Jodsalicylsäure wurde ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos durchlief, alsdann in Ammoniak gelöst. Nach Zusatz von Salzsäure fiel sie als weisser, voluminöser, aus mikroskopisch kleinen rhombischen Krystallen bestehender Niederschlag wieder aus. Gehörig ausgewaschen und bei 100° getrocknet lieferte sie bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und viel vorgelegten Kupferdrehspähnen folgende Zahlen:

0,7837 Grm. Substanz gahen 0,9183 Grm. CO_2 und 0,1374 Grm. H_2O, entsprechend 31,95 % C und 1,94 % H.

Berechnet für Jodsalicylsäure.					Gefunden.		
C_7	=	84	=	31,82	C	=	31,95
H_5	=	5	=	1,90	H	=	1,94
O_3	=	48					
J	=	127					

Der Schmelzpunkt dieser Substanz ergab sich zu 196°. Die analysirte, ziemlich rein weiss aussehende Jodsalicylsäure wurde nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und lieferte dann besser ausgebildete, stets aber etwas röthlich gefärbte Krystalle, übrigens auch von dem Schmelzpunkte 196°.

Um diese Jodsalicylsäure als einheitliche Substanz zu charakterisiren, wurden 10 Grm. davon in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich ungefähr 2 Grm. sofort wieder aus. Das Filtrat hiervon wurde sodann zum Theil eingedampft, so dass beim Erkalten wiederum ein Theil der Säure auskrystallisirte u. s. w. Auf diese Weise wurde durch vier fractionirte Krystalli-

sationen Jodsalicylsäure gewonnen, die stets dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt 196° hatte.

Lautemann[1]) giebt den Schmelzpunkt seiner auf andere Weise dargestellten Jodsalicylsäure auch zu 196° an. Liechti und Demole hingegen haben den Schmelzpunkt ihrer Jodsalicylsäure zu 184° gefunden. Demole[2]) meint nun, dass, da nach seinen Erfahrungen die bei 196° schmelzende Jodsalicylsäure ungefähr $^3/_4$ Dijodsalicylsäure enthalte, Lautemann wahrscheinlich nur für die Analysen, nicht aber für die Schmelzpunktbestimmungen und Alkalischmelzen reines Material angewendet habe. Bei unserer Jodsalicylsäure aber ist dieser Einwurf durch das Ergebniss der Analyse sofort abgeschnitten. Die Bildung von Dijodsalicylsäure ist auch bei unserer Darstellungsweise von vorn herein ganz unwahrscheinlich und in der That auch nicht beobachtet worden.

Aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte folgt, dass unsere Jodsalicylsäure nicht identisch ist mit der von Liechti und Demole direct dargestellten. Wie bereits in der Einleitung[3]) erwähnt, hat in jüngster Zeit W. Fischer[4]) gefunden, dass bei der directen Jodirung der Salicylsäure zwei isomere Monojodsalicylsäuren von verschiedenem Schmelzpunkte und Aussehen erhalten werden.

Unsere Jodsalicylsäure scheint nach Allem mit der einen von diesen beiden Säuren, welche bei 195°—196° schmilzt, und die bei 196°—197° schmelzende Oxysalicylsäure liefert, identisch zu sein. Dieselbe, bei 196° schmelzende Jodsalicylsäure wurde übrigens auch erhalten aus der nach der Hlasiwetz-Weselsky'schen Reaction dargestellten Diazosalicylsäure.[5])

Eisenchlorid giebt mit dieser Jodsalicylsäure eine violette Färbung. Wird Jodsalicylsäure mit Bimstein gemengt der Destillation unterworfen, so ist dabei entschiedener Jod-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **120**, 311 ff.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1436 ff.
[3]) Diese Abhandlg. S. 360.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **180**, 346, 347.
[5]) Diese Abhandlg. S. 366.

phenolgeruch wahrzunehmen. Gegen Ende der Sublimation tritt freies Jod auf. Im Sublimat befindet sich stets ein grosser Theil unzersetzte Jodsalicylsäure.

Oxysalicylsäure.

Feuchte Jodsalicylsäure wurde in eine entsprechende Menge in einem Silbergefässe geschmolzenen Kalihydrats eingetragen, und das Gemenge so lange erhitzt, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe beim Ansäuern mit Salzsäure keinen Niederschlag oder Trübung von der schwer löslichen Jodsalicylsäure mehr gab. Hierauf wurde die Schmelze aus dem Silbergefässe in ein Becherglas herausgespült, nach entsprechender Verdünnung mit Salzsäure versetzt, bis saure Reaction eintrat, und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben eine befriedigende Ausbeute noch etwas dunkel gefärbter Krystallnadeln zurück — stets über die Hälfte der theoretischen Ausbeute nach der angewendeten Menge Jodsalicylsäure berechnet —; sie lösten sich in Wasser mit dunkler Färbung.

Neutrales essigsaures Blei gab mit dieser Lösung einen braunen amorphen Niederschlag, von dem später noch ausführlich die Rede sein wird; die Oxysalicylsäure blieb in Lösung. Von dem amorphen Niederschlage wurde abfiltrirt, zur Ausfällung des Bleies in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, aus dem Filtrat vom Schwefelblei die Oxysalicylsäure mit Aether ausgezogen und nach dem Abdestilliren desselben gewonnen. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, muss die Behandlung mit Bleiacetat wiederholt und nach Bedürfniss noch einige Male aus heisser wässriger Lösung umkrystallisirt werden.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ergaben sich folgende Zahlen:

I) 0,7848 Grm. Substanz lieferten 0,2816 Grm. H_2O und 1,5799 Grm. CO_2, entsprechend 3,98 % H und 54,90 % C.

II) 0,4267 Grm. Substanz lieferten 0,1626 Grm. H_2O und 0,8603 Grm. CO_2, entsprechend 4,22 % H und 54,97 % C.

III) 0,5155 Grm. Substanz lieferten 0,1850 Grm. H_2O und 1,0270 Grm. CO_2, entsprechend 3,98 % H und 54,51 % C.

IV) 0,5150 Grm. Substanz lieferten 0,1900 Grm. H_2O und 1,0230 Grm. CO_2, entsprechend 4,09 % H und 54,35 % C.

Berechnet für $C_6 \begin{matrix} HO \\ HO \\ COOH \\ H_3 \end{matrix}$		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.
C_7 = 84	54,54	C =	54,90	54,97	54,51	54,35
H_6 = 6	3,90	H =	3,98	4,22	3,98	4,09
O_4 = 64	41,56					
	100					

Die Substanz zu I) und II) hatte den Schmelzpunkt 196°, die Substanz zu III) und IV) wiederum von gleicher Darstellung den Schmelzpunkt 197°.

Beim Schmelzen mit Natronhydrat wird genau dieselbe Oxysalicylsäure von 196°—197° Schmelzpunkt gewonnen, wie beim Schmelzen mit Kalihydrat.

0,3230 Grm. Substanz lieferten 0,6520 Grm. CO_2 und 0,1220 Grm. H_2O, entsprechend 55,00 % C und 4,19 % H.

Berechnet.	Gefunden.
C = 54,54	C = 55,00
H = 3,90	H = 4,19

Mit Bimstein destillirt lieferte diese Oxysäure wiederum nur Hydrochinon. Der bei der Behandlung mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag wurde nicht weiter untersucht.

Die Oxysalicylsäure krystallisirt in wohl ausgebildeten Nadeln oder Prismen; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer löslich in sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, sie bräunt sich aber sehr leicht beim Stehen in saurer Lösung; sie ist äusserst schwer löslich in Benzol und Chloroform und vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Von Eisenchlorid wird sie in wässriger Lösung schön tief blau gefärbt; die Färbung hält, wenn die Mengenverhältnisse gut getroffen worden sind, Stunden und selbst Tage lang an und wird durch kohlensaures Alkali sofort in schmutzig roth übergeführt. Mit Bleiacetat giebt Oxysalicylsäure, wie schon aus dem Vorstehenden hervorgeht, keinen Niederschlag. In ammoniakalischer Lösung wird sie

durch Silbernitrat im ersten Momente weiss ausgefällt, sofort tritt aber auch Bräunung ein und Bildung eines Silberspiegels, vollständige Reduction erfolgt bei gelindem Erwärmen. Wässrige Lösung reducirt Silbernitrat gleichfalls schon in der Kälte, vollständig beim Erhitzen, desgleichen alkalische Kupferlösung. Ammoniak löst Oxysalicylsäure zuerst ziemlich farblos, die Lösung färbt sich aber bald rothbraun, noch rascher erfolgt die Bräunung beim Lösen in Kali- oder Natronlauge.

Das Ammonsalz krystallisirt in wohlausgebildeten, feinen, sternförmig zusammengelagerten Nadeln. Beim Kochen der wässrigen Lösung von Oxysalicylsäure mit Bariumcarbonat wird lebhaft Kohlensäure entwickelt; aus dem Filtrat vom überschüssigen Bariumcarbonat krystallisirt bei gehöriger Concentration das Barytsalz in wohlausgebildeten Nadeln, in Drusen rosettenartig aggregirt. Die freie Säure ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Der Aethylester der Oxysalicylsäure kann sehr leicht erhalten werden, wenn dieselbe in der doppelten theoretischen Menge absoluten Alkohols gelöst, bei Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Kölbchen, welches mit einem Rückflusskühler verbunden ist, auf dem Wasserbade 20—24 Stunden erhitzt wird. Er fällt, nachdem die alkoholische Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure und etwa noch vorhandener Oxysalicylsäure mit wenig verdünnter Sodalösung geschüttelt worden ist, bei genügendem Zusatz von Wasser in röthlich gefärbten, zu Klümpchen zusammengeballten Nädelchen aus. Er ist sehr leicht löslich in Weingeist und Aether, weniger leicht löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und kann besonders schön krystallisirt und rein weiss erhalten werden durch Umkrystallisiren aus 60—70° warmer wässriger Lösung. Er schmilzt bei 75°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht angenehm obstartig.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte er folgende Zahlen: Direct durch Ausfällen mit Wasser erhaltenes Produkt im Vacuum getrocknet, ergab bei 0,3667 Grm. angewandter Substanz 0,1873 Grm. H_2O und 0,7920 Grm. CO_2, entsprechend 5,67 % H und 58,91 % C.

Nochmals aus Benzol umkrystallisirtes Produkt lieferte bei 0,2600 Grm. angewandter Substanz 0,1266 Grm. H_2O und 0,5690 Grm. CO_2, entsprechend 5,41 % H und 59,68 % C.

Berechnet.					Gefunden.			
						I.	II.
C_9	=	108	59,34		O	=	58,91	59,68
H_{10}	=	10	5,49		H	=	5,67	5,41
O_4	=	64	35,27					
			100					

Beim Destilliren der Oxysalicylsäure mit Bimstein gemengt — es wurde dabei stets über freiem Feuer erhitzt — wurde ein braunes Destillat erhalten, welches sich theilweise schon im Retortenhalse absetzte. Dasselbe war in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zwischen Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, sublimirte es in oft $^1/_4$ Zoll langen, weissen Nadeln von 169° Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung des direct erhaltenen Destillats gab mit Bleiacetat nie einen Niederschlag, enthielt also keine Spur Brenzcatechin.[1]) Das einmal mit Bleiacetat behandelte Destillat durch Ausschütteln mit Aether aus dem Filtrat vom Schwefelblei wiedergewonnen, gab bei 100° getrocknet bei der Verbrennung folgende Zahlen, die auf die Formel für Dioxybenzol stimmen.

0,3321 Grm. Substanz lieferten 0,1686 Grm. H_2O und 0,8069 Grm. CO_2, entsprechend 5,63 % H und 65,23 % C.

Berechnet für $C_6 \begin{cases} HO \\ HO \\ H_4 \end{cases}$

					Gefunden.		
C_6	=	72	65,45		C	=	65,23
H_6	=	6	5,45		H	=	5,63
O_2	=	32	29,10				
		100	100				

Der Schmelzpunkt der zur Analyse verwendeten Substanz (durch Behandlung mit Bleiacetat gereinigt) lag gleichfalls bei 169°. Sie war leicht löslich in Wasser, Alkohol

[1]) v. Rakowsky u. Leppert (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 788, 976) erhielten, wenn sie ihre auch bei 196° schmelzende Oxysalicylsäure im Schwefelsäurebad bis zu 215° erhitzten, nur Hydrochinon, dagegen beim Erhitzen über freiem Feuer neben Hydrochinon auch noch in geringeren Mengen Brenzcatechin, nachweisbar durch die Fällung mit Bleiacetat.

und Aether, auch ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit oxydirenden Mitteln behandelt lieferte sie Chinon, mit verdünnter Eisenchloridlösung eine grüne Färbung, in concentrirter Lösung Ausscheidung von grünem Chinhydron. Nach diesen Reactionen ist das Dioxybenzol hinlänglich als Hydrochinon bestimmt. Der für dasselbe gefundene Schmelzpunkt ist derselbe, welchen Hlasiwetz[1]) angiebt. Die wässrige Lösung von Hydrochinon bräunt sich beim Eindampfen; die Bräunung kann aber vermieden werden durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.

Der oben (S. 371) erwähnte amorphe Niederschlag der wässrigen Lösung der aus der Kalischmelze direct erhaltenen Rohkrystalle von Oxysalicylsäure mit Bleiacetat wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Eindampfen des schmutzig braun gefärbten Filtrates vom Schwefelblei blieb eine braune, siegellackartig glänzende, spröde, amorphe Masse zurück, desgleichen beim Ausschütteln mit Aether und nachherigem Abdestilliren desselben. Diese amorphe Masse blieb beim Erhitzen, — so lange noch keine Verkohlung eintrat — unverändert, ohne dass dabei die geringste Spur sublimirte. Wurde aber nach dem Ausfällen des Schwefelbleies das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch Tage lang fortgesetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers zugleich zum Kochen erhitzt, so wurde schliesslich eine vollkommen klare, etwas gelblich gefärbte Lösung erhalten, welche nach dem Eindampfen oder Ausschütteln mit Aether und nachherigem Verdunstenlassen desselben eine durch und durch aus gelblich gefärbten Krystallnädelchen bestehende Masse lieferte, die durch Umkrystallisiren aus wässriger Lösung nur sehr schwer weiss zu erhalten war. Die Lösung derselben bräunte sich sehr bald beim Stehen an der Luft. Die erhaltene krystallinische Masse, einige Mal aus wässriger Lösung umkrystallisirt, gab mit Bleiacetat immer wieder einen amorphen, grauen, flockigen Niederschlag. Eisenchlorid färbte die wässrige Lösung der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 366; desgl. **180**, 345.

erhaltenen Krystalle violett, die Färbung war nur kurze Zeit andauernd. Beim Destilliren mit Bimstein wurde nur Hydrochinon erhalten. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässriger Lösung ziemlich weiss erhaltene Substanz färbte sich beim Trocknen unter der Luftpumpe und im Luftbad bei 100° wieder gelblich. Zwei mit dieser getrockneten Substanz ausgeführte Verbrennungen ergaben 4,36% H und 56,35% C und 4,26% H und 56,60 C. Oxysalicylsäure verlangt 54,54% C und 3,90% H. Die Substanz fing an bei 178° zu schmelzen, schmolz vollständig bei 184°. Ammoniakalische Lösung der Substanz fällte Silbernitrat in der Kälte weiss aus, Silberreduktion trat erst beim Erwärmen ein.

Den Analysen und den angeführten Beobachtungen entsprechend, hätte diese Substanz ein Gemenge von Oxysalicylsäure und einer ätherartigen Verbindung von Hydrochinon und Oxysalicylsäure sein können. Es wäre ja auch ganz gut denkbar, dass sich während des Schmelzens mit Kalihydrat unter partieller Kohlensäureabspaltung ein Theil Hydrochinon gebildet habe, und in der That werden, wenn zu einer ätherischen Lösung von reiner Oxysalicylsäure kleine Mengen Hydrochinon eingetragen werden, nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle desselben Habitus, wie die der Oxysalicylsäure erhalten, die mit Eisenchlorid aber nicht mehr die reine blaue Färbung geben und deren Schmelzpunkt um so tiefer liegt, je mehr Hydrochinon zugesetzt worden ist.[1])

Nahe liegend — nach vielen Analogieen — war auch die Vermuthung, dass sich unter Wasserabspaltung ein leicht oxydirbares Esteranhydrid gebildet habe und die vorliegende Substanz bereits ein Gemenge eines solchen Anhydrides mit der durch Kochen mit Wasser regenerirten Säure sei. Das erste Esteranhydrid = 2 Moleküle Säure minus 1 Molekül Wasser würde verlangen 57,93% C und 3,44% H.

---

[1]) Bei gleichen Mengen Hydrochinon und Oxysalicylsäure liegt der Schmelzpunkt des Produkts weit unter dem Schmelzpunkte des Hydrochinons.

Enthielt die vorliegende Substanz eine ätherartige Verbindung von Hydrochinon und Oxysalicylsäure; so hätte beim Destilliren ihrer salzsauren Lösung mit concentrirter Eisenchloridlösung im Destillate Chinon nachweisbar sein müssen. Mehrere darauf bezügliche stets mit einigen Grammen Substanz ausgeführte Versuche ergaben ein negatives Resultat, das Destillat enthielt keine Spur Chinon, war farblos und geruchlos.

Lag hingegen ein Gemenge von Esteranhydrid mit Oxysalicylsäure, vor, so musste beim Kochen mit Mineralsäuren aus dem Esteranhydrid die freie Säure zurückgebildet werden und leicht rein zu gewinnen sein. Es wurde daher eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung der Substanz in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Schwefelwasserstoffstrome — um oxydirende Einflüsse zu compensiren — 20 bis 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; darauf wurde mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat vom Chlorblei resp. Bleisulfat und der übrigen Bleiausfällung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Abfiltriren vom Schwefelblei mit Aether ausgeschüttelt, und durch Abdestilliren desselben die im Filtrat enthaltene Säure gewonnen. Die so erhaltene, noch einmal aus Wasser umkrystallisirte und noch etwas gelb gefärbte Substanz ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende auf Oxysalicylsäure stimmende Zahlen:

I) 0,2173 Grm. Substanz lieferten 0,4340 Grm. CO_2 und 0,0790 Grm. H_2O, entsprechend 54,49 % C und 4,04 % H.

II) 0,1824 Grm. Substanz lieferten 0,3632 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O, entsprechend 54,29 % C und 4,99 % H.

III) 0,2337 Grm. Substanz lieferten 0,4685 Grm. CO_2 und 0,0858 Grm. H_2O, entsprechend 54,64 % C und 4,08 % H.

Die etwas gelblich gefärbte Substanz zeigte zunächst den Schmelzpunkt 188—190°, konnte aber durch weiteres Umkrystallisiren aus wässriger Lösung vom Schmelzpunkte 196° erhalten werden und hatte dann alle Eigenschaften der oben beschriebenen Oxysalicylsäure; sie gab mit Eisenchlorid eine rein und tief blaue Färbung und lieferte beim Destilliren mit Bimstein nur Hydrochinon von 169° Schmelzpunkt.

Nach diesem wäre daher die durch Kochen mit Wasser

und Zuleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene, oben beschriebene Substanz ein Gemenge von Esteranhydrid mit durch Wasser regenerirter Säure. Die ohne Zuleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene, siegellackartig glänzende, spröde Masse ist dann jedenfalls ein Oxydationsproduct dieses Esteranhydrides der Oxysalicylsäure, welches durch Schwefelwasserstoff wieder reducirt werden kann.

Aus reiner Oxysalicylsäure von 196° Schmelzpunkt lässt sich übrigens beim Erhitzen auf 150—160° leicht Wasser abspalten, während Kohlensäure sich bei dieser Temperatur noch nicht oder nur in äusserst geringem Betrage abspaltet. Es bleibt dann eine braun gefärbte krystallinische Masse zurück, die, in Wasser gelöst, mit Bleiacetat eine Ausfällung giebt, jedenfalls von dem gebildeten Esteranhydrid herrührend. Abspaltung von Kohlensäure unter Hydrochinonbildung erfolgt erst in der Nähe des Schmelzpunktes der Oxysalicylsäure zwischen 190 und 200°.

Wird Diazosalicylsäure mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, so werden neben einer kleinen Menge noch dunkel gefärbter, in Wasser löslicher Krystallnädelchen als Hauptproducte in Wasser unlösliches Harz und eine unerquickliche, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösliche Schmiere erhalten. Der Versuch, die Krystallnädelchen durch Umkrystallisiren von dem Harze und der Schmiere zu trennen, führte zu keinem durchschlagenden Erfolge. Es gelingt aber das Harz und die lösliche Schmiere völlig auszufällen durch wiederholtes Behandeln mit Bleiacetat, indem dabei die Oxysalicylsäure in das Filtrat geht. Nach dem Ausfällen des Blei's wird aus dem Filtrat vom Schwefelblei nach dem Eindampfen oder Ausschütteln mit Aether und nachherigem Abdestilliren desselben eine gleichfalls in weissen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, die mit der vorher beschriebenen bei 196—197° schmelzenden Oxysalicylsäure sehr viel Aehnlichkeit hat, sich aber vor allem dadurch von dieser unterscheidet, dass sie in wässriger Lösung sich leichter als diese bräunt (was jedoch auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vermieden werden kann), und dass die blaue Färbung derselben durch

Eisenchlorid weniger lange anhaltend ist. Die Ausbeute an rein weissen Krystallnädelchen betrug kaum 2—3 % der berechneten Ausbeute (berechnet nach der angewendeten Menge Diazosalicylsäure).

Die ausgeführten Verbrennungen von Substanz verschiedener Darstellung — es wurde dazu stets fast rein weisse Substanz verwendet — gaben aber für eine Oxysalicylsäure stets zu viel C und H. Es wurden erhalten: I) 55,32 % C, 4,33 % H, II) 55,10 % C, 4,22 % H, III) 56,70 % C, 4,47 % H; Oxysalicylsäure verlangt: 54,54 % C und 3,90 % H.

Die Substanzen verschiedener Darstellung zeigten auch verschiedene Schmelzpunkte. Substanz zu I) und II) schmolz bei 181°, Substanz zu III) fing an bei 176° zu schmelzen, schmolz vollständig bei 182°. Beim Destilliren mit Bimstein wurde nur Hydrochinon erhalten.

Zusatz von Zinnchlorür und Einleiten von Schwefligsäureanhydrid verbessern die Ausbeute an Krystallen kaum. Zinnchlorür in grösseren Mengen zugesetzt, regenerirt salzsaure Amidosalicylsäure neben Harzbildung[1].

Die Bildung des unlöslichen Harzes wird aber fast gänzlich vermieden, wenn vor dem Kochen zu der in einer entsprechenden Menge Wasser suspendirten Diazosalicylsäure tropfenweise so viel concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wird, bis sich unter Bildung von schwefelsaurer Diazosalicylsäure alle Diazosäure gelöst hat. Beim Kochen, welches so lange fortgesetzt werden muss, bis die Gasentwickelung aufhört — 2 Stunden werden selbst bei grösseren Mengen genügen —, färbt sich die Lösung tiefschwarz. Die Ausbeute an roher noch etwas dunkel gefärbter Oxysalicylsäure betrug nach fünfmaligem Ausschütteln mit Aether stets über die Hälfte der berechneten Ausbeute. Die Reinigung derselben wurde ganz so vorgenommen wie bei der Oxysalicylsäure, welche aus Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt war.

Vollkommen weisse, bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen:

---

[1]) Diese Regenerirung findet gleichfalls statt durch Kochen der Diazosäure mit Sn und HCl, Zn und HCl, Zn und C_2H_3OOH.

I) 0,6845 Grm. Substanz lieferten 1,3670 Grm. CO_2 und 0,2520 Grm. H_2O, entsprechend 54,46 % C und 4,09 % H.

II) 0,5133 Grm. Substanz lieferten 1,0253 Grm. CO_2 und 0,1870 Grm. H_2O, entsprechend 54,49 % C und 4,04 % H.

Berechnet für $C_6 \begin{cases} (HO)_2 \\ COOH \\ H_3 \end{cases}$		Gefunden.		
			I.	II.
C = 54,54		C =	54,46	54,49
H = 3,90		H =	4,09	4,04

Die zur Analyse verwendete Substanz hatte den Schmelzpunkt 197° und erwies sich mit der aus Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellten Oxysalicylsäure vollkommen identisch.

Die gesteigerte Ausbeute an Oxysalicylsäure beim Kochen der schwefelsauren Diazosalicylsäure deutet darauf hin, dass das Harz und die Schmiere, welche beim Kochen der Diazosäure mit Wasser entstehen, wesentlich Esteranhydride der Oxysalicylsäure sind, welche, wie wir bereits oben gesehen haben, durch Schwefelsäure und überhaupt verdünnte Mineralsäuren unter Rückbildung von Oxysalicylsäure gespalten werden.

Durch die directe Darstellung der bei 197° schmelzenden Oxysalicylsäure aus Paradiazosalicylsäure ist der synthetische Beweis dafür erbracht, dass die Hydroxyle in Parastellung stehen; unsere Oxysalicylsäure ist daher eine Paraoxysalicylsäure. In vollkommenem Einklange hiermit steht die Abspaltung des Hydrochinons beim Destilliren der Oxysäure mit Bimstein.

Der bei der Behandlung der Rohkrystalle mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag, verhielt sich bei gleicher Behandlung ähnlich dem Niederschlage, welcher aus der auf die erste Art gewonnenen rohen Oxysalicylsäure[1]) erhalten wurde; nur gelang es nie, aus dem Filtrat vom Schwefelblei eine durch und durch krystallinische Masse zu erhalten, und konnte die noch durch eine Schmiere verunreinigte, krystallisirte Substanz nur durch Sublimiren von derselben vollkommen ge-

[1]) Diese Abhandlg. S. 375.

trennt werden. Das Sublimat in Wasser gelöst, gab mit Bleiacetat einen flockigen, weissen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Schmitt im Laboratorium des Polytechnicums zu Dresden unternommen. Die Spaltung des Esteranhydrides und die Darstellung des Aethylesters der Oxysalicylsäure wurden im Würzburger Laboratorium zu Ende geführt.

Ueber Orthodiamidodiphenetol;

von

Richard Möhlau.

R. Schmitt und ich theilten vor kurzem[1]) die Resultate mit, welche wir bei der Azotirung des Ortho- und Para-Nitrophenetols erhalten hatten.

Es war uns bei dem Nitrophenetol der Orthoreihe gelungen, alle drei der Theorie nach möglichen Azokörper darzustellen, während bei demjenigen der Parareihe eine zwiefache Lücke sich insofern bemerklich machte, als die Bemühung erfolglos blieb, dem in goldgelben Blättchen krystallisirenden Azophenetol die fehlende Azoxy- und Hydrazoverbindung anzureihen. Auf diesen Umstand nochmals aufmerksam zu machen, scheint mir um so mehr geboten, als die Vermuthung nahe liegt, es werde auch das Nitrophenetol der Metareihe, welches Bantlin erst vor kurzem beschrieb[2]) in Bezug auf die von ihm derivirenden Azokörper bestimmte Abweichungen zeigen. Wäre aber dies der Fall, so würde zunächst die Aufgabe zu lösen sein, die Hydroxylwasserstoffe der drei isomeren Mononitrophenole nacheinander durch verschiedene Alkyle zu ersetzen und die so er-

---

1) Dies. Journ. [2] 18, 198.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2100.

haltenen drei Gruppen verschiedener Nitrophenoläther auf ihre Fähigkeit resp. Unfähigkeit hin, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen zu bilden, in Untersuchung zu ziehen. Wenn sich auf diese Weise in der That ein übereinstimmend verschiedenes Verhalten der Ortho-, Meta- und Para-Nitrophenoläther, also eine gewisse Gesetzmässigkeit, erkennen lassen sollte, so würde man, nach einer Erklärung dieser Erscheinung suchend, selbige auf Grund der jetzt herrschenden Theorie der Atomverkettung nur in Ortsverschiedenheiten finden können.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Schmitt mit besonderer Rücksicht auf die aus dem Orthohydrazophenetol durch Mineralsäuren entstehende neue Base unternahm, hatte ich Gelegenheit, weitere Beobachtungen zu machen, die ich im Folgenden mittheilen werde.

Von denjenigen Hydrazoverbindungen, welche sich von Säuren herleiten, ist bekannt, dass sie mit Mineralsäuren in Azosäuren und Säure-Amidosäuren sich spalten. Ein anderes Verhalten zeigen diejenigen Hydrazoverbindungen, welche den indifferenten aromatischen Kohlenwasserstoffen entstammen, wie Hydrazobenzol und Hydrazotoluol.

Unter dem Einflusse von Mineralsäuren geben dieselben keine Spaltungsproducte, sondern es tritt bei ihnen die merkwürdige Erscheinung auf, dass aus den Benzolkernen je ein Wasserstoffatom an die entsprechende Imidgruppe wandert und diese in eine Amidgruppe verwandelt. Zugleich aber löst sich die Stickstoffbindung und Kohlenstoffbindung tritt dafür ein.

Dass diese Auffassung, welche den Thatsachen am besten entspricht, die richtige ist, haben Fittig[1]) und Schultz[2]) bewiesen, indem sie das Diphenyl in Paradiamidodifphenyl oder Benzidin überführten.

Demgemäss würde der Process durch folgende allgemeine Gleichung versinnlicht werden:

---

1) Ann. Chem. Pharm. **124**, 277.

2) Daselbst **174**, 223.

$$C_n\left\{\begin{matrix}H_{2n-8}\\H\\NH\end{matrix}\right. \atop {| \atop C_n\left\{\begin{matrix}NH\\H\\H_{2n-8}\end{matrix}\right.} + 2\,HCl = C_n\left\{\begin{matrix}H_{2n-8}\\N{H_3 \atop Cl}\end{matrix}\right. \atop {| \atop C_n\left\{\begin{matrix}N{Cl \atop H_3}\\H_{2n-8}\end{matrix}\right.}$$

Ganz analog verhält sich das Hydrazophenetol gegenüber Mineralsäuren, mit welchen es Salze einer neuen Base liefert. Die Wirkung der Schwefelsäure gibt folgende Gleichung wieder:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\OC_2H_5\\NH\end{matrix}\right. \atop {| \atop C_6\left\{\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\\H_4\end{matrix}\right.} + H_2SO_4 = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\OC_2H_5\\N{H_3}\end{matrix}\right. \atop {{O \atop O}>SO_2 \atop C_6\left\{\begin{matrix}N{H_3}\\OC_2H_5\\H_4\end{matrix}\right.}.$$

Diese Base steht also zum Benzidin und Tolidin in ähnlicher Beziehung, wie das Hydrazophenetol zum Hydrazobenzol und Hydrazotoluol und dürfte als Orthodiamidodiphenetol (Orthodiäthoxybenzidin) zu betrachten sein.

Orthodiamidodiphenetol.

Gegenüber den entsprechenden Salzen des Orthoamidophenetols, mit welchen sie isomer sind, zeigen die später zu betrachtenden Salze des Diamidodiphenetols ein durchaus verschiedenes Verhalten. Denn während jene auf Zusatz eines Alkalis aus wässriger Lösung das Amidophenetol als gelbliches Oel fallen lassen, geben diese, in gleicher Weise behandelt, einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher aber sehr schnell in Folge des oxydirenden Einflusses des Sauerstoffs der Luft missfarbig wird. Man erhält die neue Base krystallisirt dadurch, dass man ihre Eigenschaften, nämlich sich leicht in Alkohol und auch in vielem siedendem Wasser zu lösen, dagegen in kaltem Wasser so gut wie nicht löslich zu sein, in geeigneter Weise benutzt. Löst man demnach eines der Salze der Base in wässrigem Alkohol

in der Wärme auf, setzt zu der Lösung so lange Ammoniak, bis alkalische Reaction vorhanden ist, und unter Umrühren ausgekochtes warmes Wasser bis sich eine Ausscheidung bemerklich macht, überlässt darauf die Flüssigkeit der langsamen Abkühlung, so bedecken nach dem Erkalten den Boden des Gefässes kleine, schwach gefärbte Blättchen des Diamidodiphenetols. Reine, ganz farblose Krystalle werden mit Hülfe des Doppelsalzes von chlorwasserstoffsaurem Diamidodiphenetol mit Zinnchlorür gewonnen. Dasselbe wird zu diesem Zwecke in vielem siedend heissem Wasser gelöst, durch einen schnellen Strom von Schwefelwasserstoff seines Zinngehaltes beraubt, darauf wird filtrirt und das noch heisse Filtrat mit Ammoniak neutralisirt. Bei möglichst verzögertem Erkalten scheiden sich gut entwickelte Krystalle aus, welche die Form von Nadeln besitzen.

Wie aus dem eben Gesagten hervorgeht krystallisirt das Diamidodiphenetol in farblosen Nadeln oder in Blättchen, die sich meist schuppenartig aggregiren. Es schmilzt bei 117° und ist bei höherer Temperatur unter partieller Zersetzung destillirbar. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber in vielem siedendem Wasser und sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Mit oxydirenden Mitteln behandelt treten ähnliche Erscheinungen auf, wie dieselben von Schultz[1]) für das Benzidin beschrieben worden sind. Dagegen trat die mit rothem Blutlaugensalz beobachtete Reaction[2]) bei dem Diamidodiphenetol nicht ein. Wird eine ätherische Lösung nur einen Augenblick mit geringen Mengen Bromdampf geschüttelt, so scheidet sich ein wunderschön moosgrün gefärbter Körper aus, der beim Kochen oder auch schon an der Luft eine braune Farbe annimmt. Eine gleiche Behandlung des Benzidins lässt einen prachtvoll blauen Körper entstehen, der sich aber eben so leicht verändert.

Die Ergebnisse der Analyse des Diamidodiphenetols sind die folgenden:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **174**, 226.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 217.

I. 0,305 Grm. lieferten 0,789 Grm. CO_2 und 0,214 Grm. H_2O, entsprechend 70,55 % C und 7,79 % H.

II. 0,295 Grm. lieferten 0,763 Grm. CO_2 und 0,206 Grm. H_2O, entsprechend 70,54 % C und 7,75 % H.

III. 0,285 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode 26,2 Cc. N bei 21° und 749 Mm. Druck, entsprechend 10,26 % N.

Aus der Formel

$$\begin{matrix} C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ OC_2H_5 \\ NH_2 \end{array} \right. \\ | \\ C_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OC_2H_5 \\ H_3 \end{array} \right. \end{matrix}$$

werden

berechnet.			gefunden. I.	II.	III.
C_{16}	= 192	= 70,59	70,55	70,54	—
H_{20}	= 20	= 7,35	7,79	7,75	—
N_2	= 28	= 10,29	—	—	10,26
O_2	= 32	= 11,77	—	—	—
	272	100,00			

Wird das Diamidodiphenetol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Röhren eingeschlossen und mehrere Stunden auf 120° erhitzt, so sind dieselben nach dem Erkalten mit Krystallen erfüllt. Auf Zusatz von Wasser lösen sich diese leicht auf, während eine Flüssigkeit sich absetzt, welche Jodäthyl ist. Die Jodwasserstoffsäure hat also die Aethylgruppen abgespalten, und die aus der wässrigen Lösung beim Eindampfen anschiessenden farblosen Krystalle sind entweder das jodwasserstoffsaure Salz des Orthodioxydiamidodiphenyls:

$$\begin{matrix} C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ OH \\ NH_2 \end{array} \right. \\ | \\ C_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \\ H_3 \end{array} \right. \end{matrix}$$

oder dasjenige eines Diamidodiphenyls, welches von dem Benzidin vielleicht verschieden ist. Die genauere Untersuchung wird darüber Aufschluss geben.

Salze des Orthodiamidodiphenetols.

I. Chlorwasserstoffsaures Diamidodiphenetol.

Wird Hydrazophenetol mit concentrirter Salzsäure übergossen, so löst es sich mit rother Farbe momentan auf; die Lösung erstarrt ebenso plötzlich wieder zu einem Brei farbloser, nadelförmiger Krystalle. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure ist Unterstützung der Reaction durch Zuführen von Wärme geboten. Die Krystalle lösen sich auf Zusatz von Wasser namentlich beim Erwärmen leicht auf, doch geht dabei die schöne rothe Farbe in ein schmutziges Blau über. Durch längeres Kochen mit Thierkohle und Eindampfen der davon abfiltrirten Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom lassen sich ziemlich farblose Krystalle erzielen. Besser aber stellt man das später näher zu betrachtende Zinnchlorürdoppelsalz dar, zersetzt dasselbe mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Zinnchlorür abfiltrirte Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom ein. Eine gute Methode der Reinigung besteht auch darin, dass die gefärbten Krystalle in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt werden. Der Aether hält den Farbstoff zurück, so dass die allerdings mikroskopisch kleinen Krystalle ganz weiss erscheinen. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser führt nicht zum gewünschten Ziel, sofern nicht Sorge getragen wird, den schädlichen Einfluss des Sauerstoffs der Luft zu compensiren.

Das chlorwasserstoffsaure Diamidodiphenetol ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und heisser concentrirter Salzsäure und unlöslich in kalter, ebenso wie in Aether. Daher wird es, aus der alkoholischen Lösung durch Aether ausgeschieden. Aus Wasser krystallisirt es in prismatischen Tafeln oder in langen, concentrisch gruppirten, dünnen Nadeln. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar, erträgt aber eine Temperatur von 120° ohne sich zu ver-

ändern. In wässriger Lösung wirkt es als kräftiges Reductionsmittel, so scheidet es aus Silbernitrat, Platinchlorid und Goldchlorid die Metalle ab.

Das reine, über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen und lieferte bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, mit welchem die Substanz innigst gemischt wurde, mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale folgende Zahlen:

I. 0,299 Grm. Substanz gaben 0,6125 Grm. CO_2 und 0,1830 Grm. H_2O, entsprechend 55,86 % C und 6,80 % H.

II. Eine Chlorbestimmung, wegen der reducirenden Wirkung des Körpers in der Weise ausgeführt, dass durch Zusatz von Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Salzes die Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt und dann erst Silbernitrat zugegeben wurde, ergab bei Anwendung von 0,3795 Grm. Substanz 0,3121 Grm. AgCl, entsprechend 20,34 % Cl.

Diese Ergebnisse bestätigen die Formel

$$\begin{matrix} C_6 \begin{cases} H_3 \\ OC_2H_5 \\ N\begin{matrix} H_3 \\ Cl \end{matrix} \end{cases} \\ | \\ C_6 \begin{cases} N\begin{matrix} Cl \\ H_3 \end{matrix} \\ OC_2H_5 \\ H_3 \end{cases} \end{matrix}$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet.			Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{16}	= 192	= 55,65	55,86	—
H_{22}	= 22	= 6,38	6,80	—
N_2	= 28	= 8,12	—	—
Cl_2	= 71	= 20,58	—	20,34
O_2	= 32	= 9,27	—	—
	345	100,00		

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass das chlorwasserstoffsaure Diamidodiphenetol sich der Wirkung oxydirender Einflüsse leicht zugänglich erweist. Und in der That braucht man zu der wässrigen Lösung dieses Salzes nur einen Tropfen einer Eisenchloridlösung hinzuzufügen, um momentan eine prachtvoll rothe Färbung zu erhalten,

welche bei weiterem Zusatz an Intensität zunimmt. Erwärmt man darauf die Flüssigkeit, so scheiden sich Flocken von der Form und Farbe des Eisenoxydhydrats ab. Die gleiche Wirkung bringt Kaliumpermanganat schon in der Kälte hervor. Aehnliche Erscheinungen werden mit Brom, Chlorwasser und Chlorkalksolution beobachtet.

a. Chlorwasserstoffsaures Diamidodiphenetol-Zinnchlorür.

Die Verbindung von Zinnchlorür mit chlorwasserstoffsaurem Diamidodiphenetol lässt sich ohne Schwierigkeit auf mehrere Arten erhalten: von dem Hydrazophenetol ausgehend dadurch, dass man dasselbe in eine erwärmte Lösung von salzsäurehaltigem Zinnchlorür einträgt, einige Zeit kocht, wenn nöthig filtrirt und die Lösung eindampft. Wird gefärbtes chlorwasserstoffsaures Diamidodiphenetol mit der berechneten Menge Zinnsalz, 1 Thl. mit etwa 1,4 Thln. in Wasser gelöst und gekocht, so tritt vollständige Entfärbung ein. Wenn dann beim Abdampfen der Lösung dieselbe eine gewisse Concentration erreicht hat, so scheiden sich während des Erkaltens schöne, rhombische Blättchen des Doppelsalzes aus. Dieselben sind, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, leicht in Wasser löslich, schwerer in Alkohol und unlöslich in Aether. Die Verbindung eignet sich sehr gut zur Reindarstellung des Diamidodiphenetols und seines chlorwasserstoffsauren Salzes. Sie wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen, deren Ergebniss die erwartete Zusammensetzung bestätigte.

I. 0,4285 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale 0,416 Grm. CO_2 und 0,1245 Grm. H_2O, entsprechend 26,48 % C und 3,23 % H.

II. Die Zinnbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass mittelst H_2S das Metall als braunschwarzes Zinnsulfür ausgefällt, und letzteres durch Glühen in SnO_2 verwandelt wurde. Es ergaben 0,6585 Grm. Substanz 0,2731 Grm. SnO_2, entsprechend 0,2148 Grm. Sn oder 32,62 % Sn.

III. Bei der Chlorbestimmung lieferten 0,4735 Grm. Substanz 0,4911 Grm. AgCl + 0,0566 Grm. Ag, entsprechend 0,5663 Grm. AgCl und 29,57 % Cl.

Diese Resultate stimmen auf die aus der Formel

$$\begin{array}{l} C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ OC_2H_5 \\ N \begin{array}{l} H_3 \\ SnCl_3 \end{array} \end{array} \right. \\ | \\ C_6 \left\{ \begin{array}{l} N \begin{array}{l} SnCl_3 \\ H_3 \end{array} \\ OC_2H_5 \\ H_3 \end{array} \right. \end{array}$$

berechneten Werthe.

Berechnet.			Gefunden. I.	II.	III.
C_{16}	= 192	= 26,56	26,48	—	—
H_{22}	= 22	= 3,04	3,23	—	—
N_2	= 28	= 3,87	—	—	—
Sn_2	= 236	= 32,64	—	32,62	—
Cl_6	= 213	= 29,46	—	—	29,57
O_2	= 32	= 4,43	—	—	—
	723	100,00			

b. Chlorwasserstoffsaures Diamidodiphenetol-Platinchlorid.

Die reducirende Wirkung des chlorwasserstoffsauren Diamidodiphenetols gegenüber den Salzen der edlen Metalle wurde an anderer Stelle schon hervorgehoben. Bringt man Platinchloridlösung mit der wässrigen Lösung dieses Salzes zusammen, so fällt allerdings im ersten Augenblick ein farbloser, gallertartiger Niederschlag aus, aber derselbe zersetzt sich bald, auch wenn Salzsäure zugegen ist, unter Abscheidung metallischen Platins.

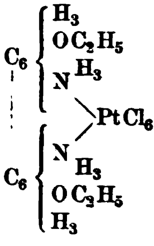
Indessen gelingt es dennoch ein Platindoppelsalz darzustellen, wenn man dafür Sorge trägt, die Gegenwart von vielem Wasser auszuschliessen. Um dies zu erreichen, wurde das chlorwasserstoffsaure Diamidodiphenetol in der Wärme in vielem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wurde darauf in concentrirter Salzsäure gelöstes Platinchlorid hinzugefügt. Anfangs entstand kein Niederschlag; nach einiger Zeit, besonders wenn die Glaswände gerieben wurden, erfolgte eine durch die ganze Flüssigkeit sich verbreitende Ausscheidung kleiner,

schwach gelb gefärbter Kryställchen, die sich bald am Boden des Gefässes absetzten, so dass die überstehende Flüssigkeit, welche kein chlorwasserstoffsaures Diamidodiphenetol mehr enthielt, abgegossen werden konnte. Die Krystalle wurden dann auf einem Filter gesammelt und mit absolutem Alkohol, darauf mit Aether ausgewaschen. Unter dem Microscop erkennt man kleine, durchsichtige, schwach gelb gefärbte Prismen. Der Umstand, dass dieselben, längere Zeit über Schwefelsäure stehend, sich dunkler färbten, während, der Luft wiederum ausgesetzt, sie die frühere Färbung zurückerhielten, schien mir auf Krystallwassergehalt hinzudeuten und mehrere in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben bei 100° einen Gewichtsverlust, der 3 Molec. H_2O entspricht. Indessen bin ich nicht ganz sicher, ob die dunkelbraune Farbe, welche beim Erhitzen auf 100° die Krystalle annehmen, ausschliesslich einem Wasserverlust zuzuschreiben ist, denn die Analyse des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes brachte folgende Ergebnisse:

I. 0,251 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale 0,260 Grm. CO_2 und 0,083 Grm. H_2O, entsprechend 28,24 % C und 3,67 % H.

II. 0,4215 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0,121 Grm. Pt, entsprechend 28,70 % Pt.

Auf die Formel



Berechnet.				Gefunden. I.	II.
C_{16}	= 192	=	28,05	28,24	—
H_{22}	= 22	=	3,22	3,67	—
N_2	= 28	=	4,09	—	—
Pt	= 197,4	=	28,84	—	28,70
Cl_6	= 213	=	31,12	—	—
O_2	= 32	=	4,68	—	—
	684,4		100,00		

Sowohl das hellgelbe als dunkelbraune Salz ist unlöslich in Alkohol und Aether, desgleichen in concentrirter Salzsäure in der Kälte. In der Wärme aber tritt in letzterer vollständige Lösung ein. Während des Erkaltens scheiden sich die schwachgelben prismatischen Krystalle in besser entwickelter Form aus.

Ein Goldchloriddoppelsalz war nicht darstellbar.

II. Schwefelsaures Diamidodiphenetol.

Das schwefelsaure Diamidodiphenetol wird am einfachsten dadurch erhalten, dass man die Base in Schwefelsäure löst oder das Hydrazophenetol in analoger Weise behandelt.

Beim Uebergiessen der letzteren Verbindung mit verdünnter oder concentrirter Schwefelsäure wird dieselbe Erscheinung beobachtet, welche Salzsäure hervorbringt. Unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung — das eingetauchte Thermometer giebt bei Anwendung verhältnissmässig kleiner Quantitäten eine Wärmesteigerung von circa 20° an — und unter Auftreten eines rothen Farbstoffes findet momentan Lösung statt; darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen. Mit wenig Wasser erwärmt gehen dieselben in Lösung, fallen aber beim Erkalten wieder aus. Sie sind alsdann ziemlich farblos. Ganz rein erhält man die Krystalle, indem man sie in Alkohol löst und daraus durch Aether fällt.

Das schwefelsaure Diamidodiphenetol krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche sich beim Erwärmen in Wasser lösen; es steht in dieser Beziehung also nicht in Analogie zum schwefelsauren Benzidin. Es verhält sich ähnlich zu verdünntem Alkohol, ist schwierig löslich in absolutem und unlöslich in Aether, so dass es durch letzteren aus alkoholischen Lösungen gefällt wird. Gegen die an anderer Stelle angeführten Oxydationsmittel zeigt es dem chlorwasserstoffsauren Salz im Ganzen analoges Verhalten.

Es lässt sich nicht unverändert auf 100° erhitzen und färbt sich, je höher die Temperatur steigt, immer dunkler

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zu folgenden Daten:

I. 0,417 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale 0,794 Grm. CO_2 und 0,235 Grm. H_2O, entsprechend 51,92 % C und 6,26 % H.

II. 0,765 Grm. Substanz lieferten bei der Schwefelbestimmung 0,481 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,066 Grm. S oder 8,64 % S.

Diete Zahlen bestätigen die Formel

$$\begin{array}{l} C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ OC_2H_5 \\ N{H_3 \atop O} \end{array} \right. \\ \quad\quad\quad\quad \Big\rangle SO_2. \\ C_6 \left\{ \begin{array}{l} N{O \atop H_3} \\ OC_2H_5 \\ H_3 \end{array} \right. \end{array}$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{16}	= 192	= 51,89	51,92	—
H_{22}	= 22	= 5,95	6,26	—
N_2	= 28	= 7,57	—	—
S	= 32	= 8,65	—	8,64
O_6	= 96	= 25,94	—	—
	370	100,00		

III. Salpetersaures Diamidodiphenetol.

Bei der Darstellung des salpetersauren Diamidodiphenetols muss jede Erwärmung vermieden werden, weil die Salpetersäure in der Wärme unter Entwicklung von Untersalpetersäure zersetzend einwirkt. Das Salz lässt sich deshalb aus dem Hydrazophenetol nicht rein gewinnen. Indessen kann es erhalten werden, indem man eine mit Salpetersäure versetzte alkoholische Lösung des Diamidodiphenetols der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt in farblosen Nadeln.

Zum Schluss erlaube ich mir, der Vollständigkeit halber noch die Analyse des Orthoazophenetols nachzutragen. Die Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

I. 0,324 Grm. gaben 0,8495 Grm. CO_2 und 0,2000 Grm. H_2O, entsprechend 71,50 % C und 6,85 % H.

II. 0,358 Grm. lieferten 0,9345 Grm. CO_2 und 0,2220 Grm. H_2O, entsprechend 71,19 % C und 6,87 % H.

III. 0,3205 Grm. lieferten bei der nach der Dumas'schen Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung 28,5 Cc. N bei 15° und 758 Mm. Barometerstand, entsprechend 10,30 % N.

Nach der Formel

$$C_6 \begin{cases} H_4 \\ OC_2H_5 \\ N \end{cases}$$
$$\Vert$$
$$C_6 \begin{cases} N \\ OC_2H_5 \\ H_4 \end{cases}$$

berechnet.			gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{16}	= 192	= 71,11	71,50	71,19	—
H_{18}	= 18	= 6,67	6,85	6,87	—
N_2	= 28	= 10,37	—	—	10,30
O_2	= 32	= 11,85	—	—	—
	270	100,00			

Diese Arbeit wurde im Laboratorium des hiesigen Polytechnicums begonnen und im Freiburger Universitätslaboratorium zu Ende geführt.

Den Herren Professoren R. Schmitt und A. Claus, welche ich die Ehre habe, meine Lehrer zu nennen, fühle ich mich für ihre gütige Unterstützung zu grösstem Danke verpflichtet.

Dresden, den 1. Mai 1879.

Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol;

von

R. Schmitt und Dr. Goldberg.

Gelegentlich eines eingehenderen Studiums des Chloroformprocesses machte der eine von uns die interessante Be-

obachtung, dass Chlorkalk auf absoluten Alkohol in der Weise einwirkt, dass je nach der Güte des Chlorkalks nach 7—10 Minuten energische Selbsterwärmung des Gemenges eintritt und neben viel Alkohol, der, ohne an der Reaction Theil genommen zu haben, durch die Reactionswärme mit übergetrieben wird, ein grünlich gelbes Oel destillirt, das sich in der Vorlage unter dem Einflusse des Lichtes oder der Wärme unter Abgabe von Salzsäure- und Unterchlorigsäure-dämpfen explosionsartig zersetzt.

Das explosible Oel zu isoliren und zu bestimmen ist bis jetzt nicht gelungen. Nach Bildungsweise und Zersetzungsprodukten sind wir aber geneigt, dasselbe für den Unterchlorigsäureäthyläther zu halten.

Bei Anwendung 30—35proc. Chlorkalks wurde das Verhältniss 67 Grm. Aethylalkohol zu 300 Grm. Chlorkalk als das günstigste gefunden, und es würde ungefähr der Gleichung:

$$CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2\,C_2H_5OH = CaCl_2 + Ca(OH)_2 + 2\,C_2H_5OCl$$

entsprechen, die auch der einfachste Ausdruck für die Bildung des Unterchlorigsäureäthylesters ist.

Das Rohdestillat nach der Explosion bestand ungefähr zu $^4/_5$ aus Alkohol und Aldehyd, die sich durch Wasser ausschütteln liessen, und zu $^1/_5$ aus einem mit Wasser nicht mischbaren und darin untersinkenden Oel, dessen ersten Antheile zwischen 65—70° und letzten bei 190—200° übergingen. Ein genaueres Bild des Verlaufes der Reaction und der Ausbeute mögen folgende Zahlen liefern:

Von 5 Portionen zu 67 Grm. = 83 Cc. Alkohol und 300 Grm. Chlorkalk von 33 % Chlorgehalt, also bei Anwendung von 415 Cc. Alkohol wurden nach der Explosion 220 Cc. Rohdestillat erhalten. Nach dem Ausschütteln mit Wasser blieben 40 Cc. mit Wasser nicht mischbares Oel übrig; von diesen 40 Cc. destillirte aus einem gewöhnlichen Fractionskolben

bis 70°	1 Cc.
von 70—80°	4 „
„ 80—100°	5 „
„ 100—150°	8,5 „
„ 150—160°	20,5 „
„ 160—180°	1,5 „

Das Hauptprodukt der Reaction ist also der zwischen 150°—160° übergehende Antheil und konnte daraus durch mehrmaliges Fractioniren ein zwischen 154°—155° constant siedendes Produkt erhalten werden, das bei der Analyse auf die Formel für Monochloracetal stimmende Zahlen lieferte.

0,1463 Grm. Substanz gaben 0,1130 Grm. H_2O und 0,2548 Grm. CO_2, entsprechend 8,57 % H und 47,56 % C.

0,2555 Grm. Substanz gaben 0,1953 Grm. H_2O und 0,4396 Grm. CO_2, entsprechend 8,49 % H und 46,93 % C.

0,5110 Grm. Substanz gaben nach der Carius'schen Methode 0,4765 Grm. AgCl, entsprechend 23,06 % Cl.

	Gefunden.		Berechnet.
C	47,56	46,93	C = 47,21
H	8,57	8,49	H = 8,52
Cl	23,06	—	Cl = 23,28

Bestätigt wurde diese Zusammensetzung durch die Dampfdichte, welche nach der Methode von V. Meyer zu 5,19 gefunden wurde (berechnet 5,27).

Um das Monochloracetal noch weiter zu charakterisiren, wurde daraus durch Behandlung mit metallischem Natrium nach der Vorschrift von Wislicenus der Vinyläthyläther dargestellt.

Von dem höher als 160° siedenden Antheil konnte ein geringer Theil bei 185°—190° siedend erhalten werden, und gab dieser bei der Analyse für Dichloracetal nahezu stimmende Zahlen.

Die Fraction 80—150° liess sich durchweg spalten in niedriger und höher siedende Antheile. Ein constant siedendes Produkt wurde wieder von 77°—78° Sdpt. erhalten. Dasselbe ergab bei der Analyse 38,16 % C, 7,04 % H und 36,8 % Cl, welche Zahlen der Formel C_3H_7OCl am besten entsprechen würden. (Berechnet 38,10 % C, 7,41 % H und 37,57 % Cl.) Die genauere Untersuchung dieses Körpers ist im Gange; nach dem Siedepunkte und dem bis jetzt studirten Verhalten desselben haben wir es jedenfalls mit einem Chlormethyläthyläther zu thun.

Die niedriger als 77° siedenden Antheile hatten höheren Chlorgehalt und nahm mit fallendem Siedepunkt der Chlor-

gehalt rasch zu. (Für Fraction 73—74° gefunden 56 % Cl, für Fraction 71—72° 70 % Cl.) Die Fraction 60—65° gab auf die Formel für Chloroform stimmende Zahlen.

Um nun die höher chlorirten Produkte der Einwirkung des Chlorkalks auf Alkohol aus den gleichzeitig auftretenden niedriger chlorirten Produkten darzustellen, wurde reines Monochloracetal der Einwirkung des Chlorkalks unterworfen. Nach ca. $1^1/_2$ stündigem Stehen trat wieder Selbsterwärmung und Selbstdestillation ein; das Destillat bestand etwa zur Hälfte aus unverändertem Monochloracetal, es fand sich darin aber auch ein niedriges, zwischen 70—80° siedendes Produkt, anscheinend derselbe Körper, der von 77—78° Sp. oben als gechlorter Methyläthyläther angesprochen ist, und ein höher zwischen 180—190° siedendes Produkt, anscheinend wieder Dichloracetal.

Wir hoffen[1]) nun durch genaueres Studium dieser Reactionen den für den Chloroformprocess so charakteristischen Uebergang von der Aethyl- zur Methylreihe schrittweise verfolgen zu können, vor Allem aber auch durch nach geeigneten Gesichtspunkten auszuführende Versuchsreihen uns darüber Aufklärung verschaffen zu können, welche Rolle der Wasserzusatz bei dem Chloroformprocesse spielt.

Dresden, analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

Vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure und über die Pyrogallotriglycolsäure;

von

Piero Giacosa.

Werden Phenol und Monochloressigsäure in äquivalenten Mengen auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt, und hierauf (auf je ein Gewichtstheil Phenol) mit 4 Gewichts-

---

[1]) Diese Versuchsreihe wurde von mir unternommen, später aber von Dr. Goldberg allein fortgesetzt, der auch die Arbeit für sich zu Ende führen wird. R. Schmitt.

theilen Natronlauge (spec. Gewicht 1,3) allmählich unter Umrühren versetzt, so findet eine heftige Reaction statt. Die Flüssigkeit kommt in's Sieden, und vor dem Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, welcher das Natronsalz der von Heintz entdeckten Phenolglycolsäure (Phenyloxacetsäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5O\text{-}CH_2\text{-}COOH$ ist. Heintz[1]) erhielt diese Verbindung durch längeres Erhitzen von Phenolnatrium mit Monochloressigsäure auf 150°. Das erhaltene Produkt wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und die anfangs als braune, ölartige Flüssigkeit ausgefällte Phenolglycolsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser gereinigt. Wie man sieht, ist das umständliche Verfahren von Heintz entbehrlich. Die Phenolglycolsäure wird in reichlicher Menge gewonnen, wenn das als Krystallbrei erhaltene Natronsalz auf dem Filter mittelst des Aspirators möglichst von der Lauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst, sodann der Krystallkuchen in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wird. Die Phenolglycolsäure scheidet sich anfangs ölig ab, das Oel erstarrt aber bald krystallinisch. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser ist die Säure vollkommen rein. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung der über SO_4H_2 getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1866 Grm. der Substanz gaben 0,4352 Grm. CO_2 und 0,0941 Grm. H_2O oder 63,07 % C und 5,60 % H. Die Formel $C_8H_8O_3$ verlangt 63,15 % C und 5,26 % H.

Durch Auflösen der Säure in überschüssiger, heisser Kalilauge wurde beim Erkalten das in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Kalisalz erhalten.

0,2568 Grm. dieses bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1171 Grm. SO_4K_2 oder 20,52 % K. Die Formel $C_8H_7KO_3$ verlangt 20,58 % K.

Die wässrige Lösung der Phenolglycolsäure mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher, einer Brombestimmung zufolge, die Monobromphenylglycolsäure $= C_6H_4BrO\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$ ist.

---

[1]) Pogg. Ann. **109**, 489.

0,1986 Grm. der zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirten und über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,1595 Grm. AgBr = 0,0678 Grm. Br.

Berechnet.	Gefunden.
34,63 %	34,17 %

Ich habe gefunden, dass auf gleiche Weise, wie die Phenolglycolsäure aus Phenol und Chloressigsäure, durch Erwärmen mit Natronlauge entsteht, ebenso aus anderen Phenolen die entsprechenden Glycolsäuren erhalten werden können.

Eine vorläufige Mittheilung von Fritzsche[1]), welcher eine ausführliche Untersuchung der Phenolglycolsäure ankündigt, veranlasst mich, sowohl die Untersuchung dieser Säure, als auch die weitere Verfolgung der Reaction aufzugeben. Ich möchte nur hier über die mit Pyrogallol angestellten Versuche berichten, welche ich noch vor der Ankündigung Fritzsche's unternommen habe.

Werden 12 Gewichtstheile Pyrogallol mit 30 Theilen Monochloressigsäure, also im Aequivalentverhältnisse wie 1:3, in einem offenen Kolben auf dem Sandbade geschmolzen, sodann allmählich mit 200 Gewichtstheilen Natronlauge (spec. Gew. 1,3) versetzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Kochsalz zu stossen beginnt, so erhält man eine neue krystallinische Säure, welche ich ihrer Zusammensetzung entsprechend als Pyrogallotriglycolsäure bezeichnen will. Nach dem Erkalten der alkalischen Lösung wird die neue Säure durch so langes Zusetzen von verdünnter Salzsäure erhalten, bis die Reaction stark sauer geworden ist. Es scheiden sich in reichlicher Menge Krystallnadeln aus, die abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, anfangs aus verdünnter Salzsäure, sodann aus heissem Wasser, wird die Säure aschefrei und völlig rein erhalten.

Die Elementaranalyse der freien Säure und ihrer Salze zeigten, dass ihr die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_9$ zukommt. Diese Formel zeigt, dass alle drei Hydroxylwasserstoffe des Pyrogallols durch die Glycolsäuregruppe CH_2-CO_2H ersetzt sind. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:

$$C_6H_3\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases} + 3\,(ClCH_2\text{-}COONa) = C_6H_3\begin{cases}O\text{-}CH_2\text{-}CO_2Na\\O\text{-}CH_2\text{-}CO_2Na\\O\text{-}CH_2\text{-}CO_2Na\end{cases} + 3\,NaCl.$$

0,2295 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,0883 Grm. H_2O und 0,4040 Grm. CO_2.

---

1) Dies. Journ. [2] **19**, 33.

Versuch.		Berechnet.	
C	= 48,00 %	C_{12}	= 48,0 %
H	= 4,27 „	H_{12}	= 4,0 „
		O_9	= 48,0 „

Die Pyrogallotriglycolsäure ist in heissem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem. Bei 14,5° wird 1 Theil Säure von 75,5 Theilen Wasser gelöst. Aus heisser wässriger Lösung langsam abgekühlt, krystallisirt sie in langen, weissen, rhombischen Nadeln. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 198°. Die Pyrogallotriglycolsäure ist dreibasisch. Wird die Säure in wenig überschüssiger Kalilauge gelöst und der Lösung Alkohol zugesetzt, so krystallisirt in schönen weissen Nadeln ein basisches Salz aus, das in Wasser zerfliesslich, dagegen in absolutem Alkohol unlöslich ist. Das aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, drei Mal umkrystallisirte Salz wurde anfangs über Schwefelsäure, sodann im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,258 Grm. des Salzes gaben 0,1602 Grm. SO_4K_2 = 28,1 % K.
Die Formel $C_{12}H_9O_9K_3$ verlangt 28,33 % K.

Wird das basische Salz in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, so fällt krystallinisch ein in kaltem Wasser nur wenig lösliches saures Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_9K + H_2O$ aus. Das Krystallwasser entweicht erst bei 110° im Luftbade. Die Analysen des über SO_4H_2 getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

0,4476 Grm. des Salzes verloren im Luftbade bei 110° 0,0211 Grm. H_2O = 4,71 %. Die obige Formel verlangt 5,05 % H_2O. Sodann 0,2187 Grm. des wasserfreien Salzes mit SO_4H_2 geglüht, hinterliessen 0,0566 Grm. SO_4K_2 = 11,6 % K. Die Formel $C_{12}H_{11}O_9K$ verlangt 11,5 % K.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Zur Kenntniss des Cyanamids;

vorläufige Mittheilung

von

Gustav Praetorius-Seidler.

Analog der Erlenmeyer'schen Synthese[1]) des salzsauren Guanidins aus Cyanamid und Salmiak, habe ich das salzsaure Oxyguanidin aus salzsaurem Hydroxylamin und Cyanamid darzustellen versucht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 258.

Ich wich hierbei insofern von dem Erlenmeyer'schen Verfahren ab, als ich Cyanamid (aus Sulfoharnstoff durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd gewonnen) mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzte. Der Process wurde unterbrochen, sobald weder die Reaction auf Cyanamid, noch die auf Hydroxylamin nachzuweisen waren. Aus der eingeengten Lösung konnte leider das salzsaure Oxyguanidin, $CN_3H_5O . HCl$, in krystallinischer Form nicht gewonnen werden. Ich setzte hierauf der Lösung alkoholisches Platinchlorid zu, das zum Theil Platinsalmiak ausschied; derselbe wurde abfiltrirt, und es resultirten, allerdings erst nach langem Stehen rubinrothe Prismen, deren Zusammensetzung: $[CN_3H_5O . HCl]_2PtCl_4$ durch die Analyse in der That bestätigt wurde. Dieses Platindoppelsalz ist sehr leicht zersetzlich und giebt, zumal in feuchter Luft, Untersalpetersäure aus.

Aus diesem Doppelsalz das salzsaure Oxyguanidin zu gewinnen, ist mir leider nicht gelungen. — — —

Ich habe ferner die Einwirkung von Cyanamid auf Salicylsäure untersucht. Beide wurden in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Cyanamidreaction nicht mehr nachzuweisen war. Hierbei schwärzte sich die Lösung, und es trat ein intensiver Geruch nach Salicylsäureäthyläther auf. Aus der eingeengten Lösung schied Aether einen weissen krystallinischen Körper aus, der umkrystallisirt den Schmelzpunkt 130° hatte. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb ein Theil unveränderter Salicylsäure und ein ätherartiger Körper. Letzterer ist Salicylsäureäthyläther, der krystallinische Körper Harnstoff. Die Reaktion war anscheinend im Wesentlichen folgendermassen verlaufen:

$$2\,[C_6H_4(OH)COOH] + CNNH_2 + 2\,C_2H_5OH = CON_2H_4 + 2\,[C_6H_4(OH)COOC_2H_5] + H_2O.$$

Die Einwirkung auf Milchsäure vollzieht sich wesentlich langsamer; der auch hierbei gebildete Harnstoff krystallisirt aus der concentrirten Lösung erst allmählich aus, während Milchsäureäthyläther gar nicht nachzuweisen ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich bei der Einwirkung von Cyanamid auf Phenol und auf Thiacetsäure zwei schön krystallisirende Körper erhielt, mit deren näherer Untersuchung ich eben beschäftigt bin. Ausführliche Mittheilungen über diese, sowie einige andere Reactionen des Cyanamids sollen in Kürze folgen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Mai 1879.

Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition;

von

Hercules Tornöe.

1. Ueber die im Seewasser enthaltene Luft.

Bereits in früheren Jahren sind von Seiten verschiedener Chemiker von Zeit zu Zeit Versuche angestellt worden mit dem Zweck, die Absorption der atmosphärischen Luft durch solche Flüssigkeiten, mit welchen dieselbe im Haushalt der Natur in Berührung kommt, einem genaueren Studium zu unterwerfen; umfassendere Untersuchungen über dies Verhalten des Seewassers im offenen Meere gehören indessen erst den letztverflossenen Jahren an. Freilich liegen auch aus älterer Zeit einige wenige Angaben über die Menge und Zusammensetzung der im Seewasser aufgelösten Luft vor, aber diese beschränken sich gewöhnlich auf ganz vereinzelte Punkte der Küste, und da, wo die Versuche sich auf Wasserproben aus der offenen See erstrecken, sind der Bedenken gegen die Art der Einsammlung und Aufbewahrung des Materials so mancherlei, dass man, ganz abgesehen von den Einwänden, welche gegen die Methoden der Untersuchung erhoben werden können, nicht daran denken darf, diese älteren Resultate mit den mittelst der vollkommneren Hülfsmittel unserer Zeit gemachten Beobachtungen in gleichen Rang zu setzen.

Wenn derart unsere Bekanntschaft mit der Vertheilung der Luft in den Weltmeeren und ins Besondere in den grösseren Tiefen desselben bis auf die neueste Zeit nur als eine sehr mangelhafte bezeichnet werden kann, so muss der Grund dazu vornehmlich in den vielen Schwierigkeiten gesucht werden, welche sich überall dem Forscher entgegenstellen, wenn er sich an die Behandlung der betreffenden Fragen wagt. Bei den Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft sichert die grosse Beweglichkeit dieses Mediums uns das Recht, von den Untersuchungen, die an wenigen Punkten angestellt wurden, auf

die ganze Atmosphäre zu schliessen. In Bezug auf die Luftvertheilung im Seewasser findet eine derartige Erleichterung nicht statt. Hier fordert vielmehr die so weit geringere Beweglichkeit eine grössere Anzahl von Beobachtungen; indem man in diesem Fall der geographischen Vertheilung ganz besonders Rechnung tragen muss. Entweder müsste man also Wasserproben aus fernen Gewässern mit heimbringen, wobei dieselben aber durch das lange Liegen unter allerlei äusseren Einwirkungen leicht ganz unbrauchbar werden; oder der Analytiker müsste seine Untersuchungen unmittelbar nach dem Schöpfen des Wassers am Bord des Schiffes auszuführen suchen, so gut sich das eben unter all' den Uebelständen, die aus der Bewegung des Schiffes entspringen, ins Werk setzen liesse. Mag aber auch bei manchem Chemiker der älteren Zeit es nicht am Interesse gefehlt haben, durch solche unterwegs ausgeführte Untersuchungen an der Lösung der Frage nach der Vertheilung der Luft im Meere mit zu arbeiten, so hat es ihnen fast immer an der Gelegenheit dazu gemangelt. Erst bei den in den letzten Jahren häufiger ausgesendeten Expeditionen, bei welchen auch Chemikern die Gelegenheit zur Theilnahme geboten war, konnten die hier besprochenen Verhältnisse in eingehender Weise dem Studium unterworfen werden. Der Zweck dieser Expeditionen war ausschliesslich die wissenschaftliche Erforschung des Meeres, und es wurde darum schon bei ihrer Ausrüstung das volle Gewicht darauf gelegt, die Erreichung dieses Zieles durch die zweckmässigsten Veranstaltungen und sorgfältigsten Vorbereitungen möglichst sicher zu stellen. Es ist deshalb auch unmittelbar einleuchtend, dass diese Expeditionen von der grössten Bedeutung für die chemische Untersuchung des Meeres sein mussten, zumal wenn es sich, wie hier bei der Bestimmung der Gasarten, um solche Beobachtungen handelte, die keinen Aufschub duldeten, sondern nothwendigerweise augenblicklich nach Schöpfen der Wasserprobe zur Ausführung kommen mussten. Naturgemäss muss darum auch den unter solchen Umständen ausgeführten Beobachtungen eine weitaus überwiegende Bedeutung zugesprochen werden in allen den Fragen, welche

über den Gasgehalt des Seewassers aufgeworfen werden können. Trotzdem dürfte es nicht unangemessen erscheinen, wenn wir an dieser Stelle eine kurze Uebersicht über die hier einschlagenden älteren Untersuchungen zu geben versuchen.

Die meines Wissens, frühesten Untersuchungen über den Luftgehalt des Seewassers, wurden 1838 von Frémy[1]) mit einigen Wasserproben ausgeführt, die über ein Jahr im Voraus auf der 1836 und 1837 ausgesendeten französischen Expedition der „Bonité" geschöpft waren. Die Wasserproben bestanden theils aus Oberflächenwasser, theils aus Wasser, welches verschiedenen Tiefen — bis 450 franz. Faden — mittelst eines von Biot angegebenen Apparates[2]) entnommen war. Bei der Analyse des ausgekochten Gases absorbirte Frémy die Kohlensäure durch Kalilauge und den Sauerstoff durch Phosphor. Die Resultate wurden bereits von Frémy selbst für unzuverlässig angesehen, und stehen mit allen neueren Angaben in so entschiedenem Widerspruch, dass man mit ziemlich grosser Sicherheit annehmen kann, dass der lange, zwischen Schöpfung und Untersuchung liegende Zeitraum sie vollständig unbrauchbar gemacht hat.

Im Jahr 1843 führte Morren[3]) einige Untersuchungen des Oberflächenwassers bei St. Malo aus, zunächst in der Absicht, den Einfluss des Sonnenlichtes auf die relative Zusammensetzung der vom Wasser absorbirten Luft nachzuweisen. Er kam in dieser Beziehung zu dem Resultat, dass bei hellem Sonnenschein die Sauerstoffmenge am grössten und die Kohlensäuremenge am geringsten war, während umgekehrt bei dunklem überwölkten Wetter die Sauerstoffmenge geringer und die Kohlensäuremenge grösser ausfiel. Die Wasserproben wurden nicht an Ort und Stelle untersucht, sondern nach Rennes geschickt, wo sie von Morren in Kolben von 4,5 Liter ausgekocht wurden. Das

---

1) Compt. rend. **6**, 616.
2) Pogg. Ann. **37**, 416.
3) Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 5.

ausgekochte Gas wurde durch eine Kautschukleitung in eine Flasche übergeführt, in welcher die Gasarten über Wasser aufgesammelt wurden. Bei der Analyse des Gases benutzte er zur Absorption der Kohlensäure Kalilauge und verbrannte den Sauerstoff mit überschüssigem Wasserstoff. Auch hierbei benutzte er Wasser, welches im voraus mit Luft gesättigt war, als Sperrflüssigkeit; und es ist deshalb nicht zum Verwundern, dass die erhaltenen Resultate ziemlich bedeutende Abweichungen darbieten. Die Sauerstoffmenge variirt nämlich zwischen 39,5 bis 31,0 % und beträgt im Mittel 34,7 % der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge, während letztere zwischen 20 und 30,5 schwankt, und im Mittel 24,5 Ccm. per Liter des ausgekochten Wassers ausmacht. Wie man hieraus ersieht, entspricht der mittlere Procentwerth des Sauerstoffs sehr genau der später von Bunsen für destillirtes Wasser angegebenen Zahl, während die Werthe, welche Morren als Ausdruck der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge anführt, keine bestimmte Bedeutung besitzen, da derselbe nirgends den Barometerstand und die Temperatur angiebt, auf welche er jene Gasvolumina reducirt hat.

Einige Jahr später, 1846, wiederholte Lewy[1]) die Morren'schen Untersuchungen mit einigen Wasserproben, welche er bei Langrune, nordöstlich von St. Malo geschöpft hatte, und benutzte dabei, um seine Resultate mit denen seines Vorgängers vergleichen zu können, genau die von ihm beschriebene Arbeitsmethode. Seine Resultate zeigen ebenfalls, besonders wenn man darauf Rücksicht nimmt, dass die Wasserproben alle von demselben Punkte herrühren, nicht unbedeutende, wenngleich viel geringere Abweichungen, welche er, ebenso wie Morren, auf den Einfluss des Sonnenlichtes zurückführte. Die Sauerstoffmenge variirt bei ihm von 35,4 bis 32,4 und beträgt im Mittel 33,6 % von der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge, während letztere durchschnittlich 17,3 Ccm. per Liter ausmacht, und nie die Grenzen 18,9 und 16,3 überschreitet. Uebrigens hat auch Lewy die Bedeu-

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **17.** — Ann. Chem. Pharm. **58,** 326.

tung der angeführten Gasvolumina nicht genauer fixirt. Da sich ausserdem sinnentstellende Rechenfehler in seine Tabelle eingeschlichen haben, ist die Bedeutung derselben vielfach missverstanden.

Im Jahre 1851 hat ferner A. Hayes[1]) einige Bemerkungen über die Vertheilung der Luft im Meereswasser veröffentlicht, ohne indessen seine Originalbeobachtungen mitzutheilen. Ihm zufolge enthält das Wasser aus grossen Tiefen immer beträchtlich weniger Sauerstoff, als das der Oberfläche; eine Regel, die überall, sowohl in der heissen, als in der gemässigten Zone zutreffen soll, mit alleiniger Ausnahme des Golfstromes, wo die starke Bewegung des Wassers das gewöhnliche Gleichgewicht stören dürfte. Er fand ebenso nach Stürmen eine bedeutend grössere Sauerstoffmenge im Oberflächenwasser.

Im Jahre 1855 unternahm M. F. Pisoni[2]) einige Untersuchungen der Salze des Oberflächenwassers bei Bujuk-Déré und bestimmte gleichzeitig die im Wasser enthaltenen Gasarten. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Volume auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt und in Ccm. per Liter Wasser ausgedrückt sind.

		1.	2.
O + N per Liter		16,0	16,2
O + N = 100	O %	31,4	33,2
	N %	68,5	66,8

Im Jahre 1869 wurde von England aus die Porcupine-Expedition unternommen, bei welcher zum ersten Mal neben den übrigen wissenschaftlichen Arbeiten auch ausgedehntere chemische Untersuchungen in Vorschlag kamen. Man beschloss nämlich, diese ausgezeichnete Gelegenheit zu benutzen, um durch zahlreiche Versuche sowohl mit Oberflächenwasser, als auch mit Wasser aus grösseren Tiefen

---

1) Sillim. Amer. Journ. [2] **11**, 241.

2) Compt. rend. **41**, 532.

Einsicht in die Schwankungen zu erlangen, welche bei den im Seewasser aufgelösten Gasen sowohl in Bezug auf die absolute, wie auf die relative Menge Statt haben. Um den Fehlern auszuweichen, welche mit Nothwendigkeit sich einschleichen müssen, wenn die für die Gasanalysen bestimmten Wasserproben vor der Untersuchung eine längere Zeit aufbewahrt werden, entschloss man sich dazu, die Gasanalysen am Bord ausführen zu lassen. Zum Aufnehmen der, den grösseren Tiefen entstammenden Wasserproben wurde ein sehr einfacher Wasserholer benutzt, der aus einem hohlen Metallcylinder mit leicht beweglichen, nach oben aufschlagenden Kegelventilen bestand. Spätere Versuche geben indessen Grund, die Zuverlässigkeit dieses Apparates in Zweifel zu ziehen. Das Auskochen und Aufsammeln der Gasarten stimmte im Wesentlichen mit den früher beschriebenen Versuchen überein. Bei der Analyse wurden zur Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs Kalihydrat und pyrogallussaures Kali angewendet. Es versteht sich von selbst, dass die in solcher Weise erhaltenen Resultate mit sehr bedeutenden Beobachtungsfehlern behaftet sein mussten, wie sich dies auch auf's Deutlichste in den grossen Abweichungen ausspricht, welche zwischen den von verschiedenen Beobachtern nach diesem Verfahren ausgeführten Versuchen bestehen. Für die Zusammensetzung der aus dem Oberflächenwasser ausgekochten Luft fanden nämlich die drei Chemiker, welche nach einander bei den drei einzelnen Expeditionen, in die das ganze Unternehmen sich theilte, die chemischen Arbeiten ausführten, folgende Zahlen[1]):

W. L. Carpenter	31,6 %	O	zu	68,4 %	N.
Hunter	36,4 „	O	„	63,6 „	N.
P. Herbert Carpenter	30,5 „	O	„	69,5 „	N.

Dies sind nur die aus den einzelnen Beobachtungen abgeleiteten Mittelwerthe, aber wie man sieht, sind bereits hier die Abweichungen sehr bedeutend. Bei den Einzelbeobachtungen, welche hier nicht angeführt sind, ist natürlich die Uebereinstimmung noch viel geringer. Als äusserste Grenzen

---

1) Proceedings of the Roy. Soc. 18, 397.

der Variation des Sauerstoffgehaltes im Oberflächenwasser werden so z. B. angegeben das Maximum 45,3 % und das Minimum 14,0 %, beides im Verhältniss zur gesammelten Gasmenge mit Einschluss der Kohlensäure.

Die Chemiker der Porcupineexpedition betrachteten selbst ihre Resultate als nicht ganz zuverlässig, doch nicht so sehr in Folge der Mängel bei der Arbeitsmethode, sondern weil der von ihnen benutzte Wasserholer das Entweichen von Gas zuliess, und sie meinten, eine solche Gasentwicklung voraussetzen zu müssen, wenn Wasser aus grösserer Tiefe den auf ihm lastenden hohen Druck plötzlich mit dem an der Oberfläche herrschenden niedrigeren vertauschte. Sie suchten übrigens auch nach anderen Ursachen, um dadurch die grossen Abweichungen in den Beobachtungen zu erklären. So wurde starken Bewegungen der Meeresoberfläche, seien dieselben nun durch Stürme oder in anderer Weise veranlasst, das Vermögen zugeschrieben, den Sauerstoffgehalt zu vermehren und den Kohlensäuregehalt zu vermindern, und ebenso dem reich entwickelten Thierleben ein sehr grosser Einfluss beigelegt, modificirend auf die Zusammensetzung der im Seewasser aufgelösten Luft einwirken zu können.

Im Jahre 1871 wurde wiederum eine neue Expedition, und zwar von Seiten Deutschlands, ausgesendet, mit dem besonderen Zweck, die Ostsee zu untersuchen. Der ihr beigegebene Chemiker war Dr. O. Jacobsen. Mit den auf den früheren Expeditionen gewonnenen Resultaten vor Augen, beschloss er, bei den Gasbestimmungen weder dem bei der Bonité-, noch dem bei der Porcupineexpedition angewendeten Verfahren zu folgen, sondern einen Mittelweg einzuschlagen, der wohl auch der einzigste sein dürfte, der unter diesen Umständen zuverlässige Resultate zu liefern im Stande ist. Er theilte nämlich die Untersuchung in zwei Theile, indem er die Auskochung der Gasarten als den Theil, der keinen Aufschub leidet, unmittelbar nach dem Schöpfen ausführte, während er die genauere Untersuchung des gewonnenen Gases bis auf die Heimkehr verschob, da er die Unmöglichkeit einsah, am Bord eines Schiffes in offener See eine be-

friedigende Gasanalyse auszuführen. Leider war der Mangel eines zur Aufnahme von Tiefwasserproben geeigneten und zuverlässigen Wasserschöpfers die Veranlassung dazu, dass die Ausbeute des ersten Jahres dieser Expedition in Bezug auf die Gasanalyse sich einfach darauf beschränkte, eine Reihe von Erfahrungen einzusammeln, die bei der im folgenden Jahre in der Nordsee vorgenommenen Expedition verwerthet wurden. Die Mängel des bei der Porcupineexpedition angewendeten Wasserschöpfers hatten nämlich Jacobsen bewogen, auch bei der Schöpfung der zu den Gasanalysen bestimmten Wasserproben einen Wasserholer zu benutzen, der mit Luft gefüllt niedergelassen wurde. Wurde nun aber der Apparat in der Tiefe geöffnet, so wurde unter dem dort herrschenden grossen Druck momentan ein Theil der mitgebrachten atmosphärischen Luft absorbirt, wodurch die vermittelst dieser Wasserproben ausgeführten Gasanalysen so unzuverlässig wurden, dass dieselben nicht einmal der Veröffentlichung werth gefunden wurden.

Die auf der Ostseeexpedition 1871 gemachten Erfahrungen zeigten indessen Jacobsen den Weg, wie die Schwierigkeiten, welche die Mängel der bei der Porcupineexpedition vorgenommenen Beobachtungen veranlasst hatten, zu vermeiden oder zu umgehen seien, und durch umsichtige Vorbereitungen gelang es ihm diesmal dann auch wirklich, als Resultat seiner Arbeiten, eine Abhandlung[1]) veröffentlichen zu können, in welcher er eine Reihe von wichtigen Ermittelungen über die Vertheilung der Luft im Meereswasser mittheilt, welche den strengsten Anforderungen der heutigen Wissenschaft vollkommen entsprachen. Zur Aufnahme des zu den Gasanalysen bestimmten Wassers aus der Tiefe diente diesmal ein von Dr. H. A. Meyer angegebener Apparat[2]), der aus einem schweren Metallcylinder bestand, welcher bei Auslösung in einer bestimmten Tiefe über zwei gut einge-

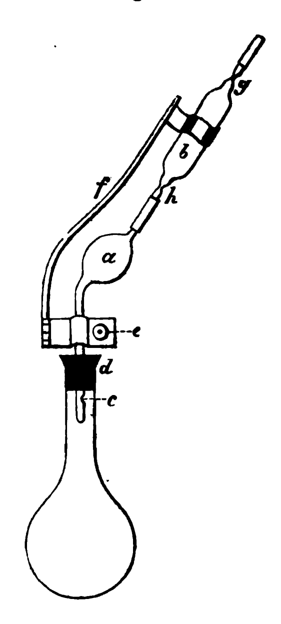
---

1) Ann. Chem. Pharm. **167**, 1. — Jahresbericht der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel, 1872, S. 73.

2) Jahresbericht der Commission etc. 1872, S. 5.

schliffene konische Ventile herabfiel, und dadurch die zwischen beiden liegende Wasserschicht absperrte. Die Auslösung geschah entweder durch Aufschlag des Apparates auf den Meeresgrund oder, bei intermediären Tiefen, durch ein längs der Leine des Apparates niedergelassenes Loth. Beim Austreiben der im Wasser enthaltenen Gase wandte Jacobsen Bunsen's Princip an, indem er das Wasser in einem durch Wasserdampf hervorgebrachten Vacuum kochte, und construirte zu diesem Zweck in Verbindung mit Dr. H. Behrens einen Apparat, welcher in Bezug auf Einfachheit und Zuverlässigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Der Apparat, dessen Abbildung in Fig. 1 vorliegt, wird von Jacobsen selbst wie folgt beschrieben:

Fig. 1.



„Die Siedekugel *a* läuft in ihrem unteren Theil in ein starkwandiges, genau cylindrisches Glasrohr aus, welches unten zugeschmolzen, aber bei *c* mit einer seitlichen Oeffnung versehen ist. Je nachdem diese Oeffnung bis unter den Kautschukpfropfen *d* hinabgedrückt oder bis in seine Durchbohrung heraufgezogen wird, ist die Siedekugel mit dem Innern des Wasserkolbens in Verbindung oder gegen dasselbe abgeschlossen. Das Glasrohr muss sich in der glatten Durchbohrung des Kautschukpfropfens mit Reibung auf- und niederbewegen, diese Reibung darf aber nicht so stark sein, wie die zwischen dem Pfropfen und dem cylindrischen Kolbenhals. Ist einmal ein fehlerfreier Pfropfen aus vulkanisirtem Kautschuk den Glastheilen des Apparates

auf das Sorgfältigste angepasst, so kann diese Ventilvorrichtung unbegrenzt lange benutzt werden, ohne von ihrer völligen Zuverlässigkeit einzubüssen.

Das Gassammelrohr *b* ist durch ein kurzes Kautschukröhrchen mit der Siedekugel verbunden und zwischen die federnden Arme des messingenen Halters *f* eingeklemmt. Das untere Ende dieses Halters trägt eine weit stärkere Klammer, deren Korkfütterung durch die starke Schraube *e* sehr fest um das Rohr der Siedekugel gepresst wird, so dass man, am unteren Theil des Halters anfassend, Siedekugel und Sammelrohr in dem Kautschukpfropfen auf- und niederschieben und damit die Oeffnung *c* beliebig verlegen kann.

Der Rauminhalt der Siedekugel beträgt etwas mehr als das Doppelte von dem Volumen, um welches sich die auszukochende Wassermenge beim Erwärmen auf 100° ausdehnt.

Bei der Benutzung des Apparates füllt man zunächst die schon im Pfropfen steckende und in den Halter eingeklemmte Siedekugel zur Hälfte mit Wasser und schiebt den Pfropfen über die seitliche Oeffnung. Man füllt nun die Kochflasche durch ein bis auf ihren Boden reichendes Gummirohr direct aus dem Schöpfapparat bis zum Ueberlaufen mit dem auszukochenden Wasser und setzt, nachdem die Oeffnung *c* bis eben unter den Kautschukpfropfen verschoben ist, diesen sehr fest in den Hals der Kochflasche ein. Zieht man nun die Siedekugel bis zur Herstellung des Verschlusses in die Höhe, so entsteht dadurch in der Kochflasche ein kleines Vacuum, in welches sofort Gasbläschen aus dem Wasser aufsteigen. Es wird dadurch Raum geschafft für die Ausdehnung, welche das oft sehr kalte Wasser schon in den ersten Augenblicken durch die höhere Temperatur der umgebenden Luft erfährt. Man fügt nun das Sammelrohr an, über dessen beide Enden vorher kurze Gummiröhren gezogen sind, stellt die Kochflasche in ein Wasserbad, erhitzt das Wasser in der Siedekugel durch eine darunter angebrachte Weingeistflamme und erhält es im Sieden, bis man der vollständigen Austreibung der Luft aus dem Sammelrohr gewiss sein kann. In dem Augenblick, in welchem man mit der rechten Hand die Flamme entfernt, kneift man mit der

linken das Ende des oberen Gummirohrs zu, verschliesst es darauf durch Hineinstecken der abgerundeten Spitze eines passenden Glasstäbchens und schmilzt sofort bei *g* ab.

Nachdem nun die Oeffnung *c* bis eben unter den Pfropfen hinabgeschoben ist, wird das Wasserbad erwärmt und der Inhalt des Kolbens in heftigem Sieden erhalten. Nach einiger Zeit hat sich im oberen Theile des Kolbenhalses ein freier Raum gebildet, in welchen die Dampfblasen mit Geräusch hineinschlagen. Man bringt durch Entfernen der Wärmequelle oder durch kurzes Herausheben des Apparates aus dem Wasserbade das Wasser aus der Siedekugel in den Kolben zurück und wiederholt dieses Erwärmen und theilweise Abkühlen des Kolbenhalses noch zwei Mal, wodurch binnen verhältnissmässig kurzer Zeit eine sehr vollständige Austreibung der Luft bewirkt wird.

Es ist sehr leicht, schliesslich das Wasser bis zur vollständigen Anfüllung der Siedekugel steigen zu lassen, worauf man durch Aufziehen derselben den Verschluss herstellt und das Sammelrohr nun auch bei *h* abschmilzt.

Das Sammeln der Gase mittelst dieses Apparates machte auch bei ziemlich stark bewegter See keine Schwierigkeit.

Gewöhnlich wurden 900 Ccm. Wasser zur Auskochung verwendet."

Vermittelst dieses Apparates wurden von Jacobsen auf der Nordseeexpedition 73 Luftproben eingeschmolzen, welche nach der Rückkehr mittelst der Bunsen'schen Methode analysirt wurden, indem man die Kohlensäure vermittelst Kali entfernte und den Sauerstoff mit einem Ueberschuss von Wasserstoff verbrannte. Seine Resultate hat Jacobsen in einer Tabelle zusammengestellt, in welcher er, im Gegensatz gegen frühere Forscher die Kohlensäure und die von derselben befreite Luft jede für sich betrachtet,[1]) und

[1]) Wenn auch ich überall diese Berechnungsweise Jacobsen's angewendet, und die Angaben älterer Verfasser, welche durchgehends die einzelnen Gasmengen in Procenten der gesammten Sauerstoffstickstoffkohlensäuremenge ausdrücken, nach derselben umgerechnet habe, so werden meine Gründe hierfür aus meiner späteren Abhandlung „über die Kohlensäure im Seewasser" sich von selbst ergeben.

also die Sauerstoff- und Stickstoffmengen in Procenten der kohlensäurefreien Luft angiebt, während letztere in Ccm. per Liter des ausgekochten Wassers auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt angeführt wird. Nach dieser Tabelle zeigt sich eine ganz auffallende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Luft, die aus solchen Wasserproben ausgetrieben wurde, welche sich unter gleichen physikalischen Verhältnissen befunden haben. So liegt der Sauerstoffgehalt in sämmtlichen 24 Luftproben, welche dem Oberflächenwasser entstammen, obwohl dieselben von sehr verschiedenen Localitäten herrühren, zwischen den sehr engen Gränzen 34,14 % und 33,64 % und wenn diese Uebereinstimmung nicht in derselben Augenfälligkeit sich in den tieferen Schichten wiederfindet, so hat dieses seinen sehr natürlichen Grund in der ungleichmässigeren Circulation. Wenn ferner die Sauerstoffmenge in der Tiefe überall nur ebenso gross oder etwas geringer sich ergiebt, als an der Oberfläche, so ist dies gewiss unzweifelhaft dem Verbrauch an Sauerstoff zuzuschreiben, welcher zur Oxydation der im Meerwasser vorkommenden organischen Pflanzen und Thierreste und zum Athmungsprocess der Seethiere verwendet wird, wie dies auch Jacobsen mit folgenden Worten ausspricht: „Der Zusammenhang dieses Unterschiedes ist leicht zu deuten. In dem schwereren Wasser, welches ohne erhebliche Beimischung aus höheren Schichten sehr lange in der Tiefe verweilt, wird ohne genügenden Ersatz fortwährend Sauerstoff verbraucht zur Oxydation der im Wasser und besonders am Meeresgrund vorhandenen oxydirbaren Stoffe, — in wahrscheinlich weit untergeordneterem Grade auch durch die Athmung der Thiere.“ Die durch solche Umstände hervorgerufene Abweichung ist indessen nicht sehr gross, indem der Sauerstoffgehalt, einige wenige Ausnahmen abgerechnet, sich zwischen 30 und 34 % bewegt, wobei es als Regel anzusehen ist, dass er mit der Tiefe abnimmt.

Jacobsen's Beobachtungen, die unter den möglichst verschiedenartigsten Umständen ausgeführt wurden, zeigen auch auf das bestimmteste, dass die früher aufgestellte Annahme, als ob Sonnenschein, Stürme oder überhaupt irgend

welche meteorologischen Einflüsse in besonderem Grade bestimmend auf die relative Zusammensetzung der Oberflächenluft einwirken sollten, jedes Anhaltes entbehren; aus der grossen Uebereinstimmung der Resultate. erhellt vielmehr, dass die Einwirkung dieser Factoren, wenn sie überhaupt vorhanden, jedenfalls eine sehr unbedeutende ist.

Was nun die absolute Menge der Luft betrifft, welche in den aus verschiedenen Tiefen entnommenen Wasserproben enthalten ist, so zeigt es sich, dass diese mit der Tiefe zunimmt, ein Umstand, der sich leicht aus der Abnahme der Temperatur in der Tiefe erklärt, ohne dass man auf die Grösse des Druckes zurückzugehen. brauchte. Um die Unrichtigkeit dieser in früheren Zeiten häufig ausgesprochenen Vermuthung von einem Zusammenhang zwischen dem grossen Druck und grösseren Luftgehalt in den Meerestiefen zu wiederlegen, wurden auf der Pommeraniaexpedition übrigens noch specielle Experimente mit einem von Dr. Behrens und Jacobsen aus Kautschuk construirten Wasserschöpfer ausgeführt. Durch möglichst festes Zusammendrücken und schliesslich noch durch eingeschüttetes Quecksilber wurde aus diesem der letzte Rest von Luft entfernt, und darauf der nun vollkommen luftleere und luftdicht verschlossene Apparat in die Tiefe gesenkt, wo derselbe durch den Aufschlag auf den Boden sich öffnete, ausspannte und mit Wasser füllte, um dann wieder luftdicht verschlossen und mit Wasser angefüllt, empor gezogen zu werden. Es zeigte sich immer, dass die mit diesem Apparat aufgenommenen Wasserproben nicht mehr Luft enthielten, als dieselben bei gleicher Temperatur unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre gelöst enthalten konnten. Dass dies der Fall sein müsse, hätte man übrigens schon aus einigen Versuchen schliessen können, welche Aimé[1]) im Jahre 1843 ausführte. Er benutzte dazu ein Glasrohr, das am einen Ende offen war. Dasselbe wurde, mit Quecksilber gefüllt, in eine bestimmte Tiefe herabgesenkt und dort umgewendet, wodurch das Quecksilber im Glasrohre theilsweise durch Wasser er-

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 7, 497. — Pogg. Ann. 30, 412.

setzt wurde, während gleichzeitig das ausgeflossene Quecksilber, welches von einem zweckmässig angebrachten Behälter aufgenommen wurde, die luftdichte Absperrung der Wasserprobe vermittelte. Als Resultat der mit diesem Apparat ausgeführten Versuche stellte Aimé den Satz auf, dass die Luftmenge, welche in einem bestimmten Quantum Seewasser enthalten ist, in allen Tiefen sehr nahe dieselbe bleibt.

Im Jahre 1873 sendete England die Challengerexpedition aus, mit der Aufgabe, in einem Zeitraum von drei Jahren sowohl die äquatorialen als die antarktischen Gewässer zu untersuchen. Diese Expedition begleitete als Chemiker J. Y. Buchanan, der bei seinen Untersuchungen die bei der Pommeraniaexpedition angewendeten Methoden und Apparate ohne irgend nennenswerthe Modificationen in Anwendung brachte. Die Resultate seiner Arbeiten sind, so weit mir bekannt geworden, noch nicht in ihren Einzelheiten veröffentlicht, doch liegen einige vorläufige Mittheilungen vor, aus denen man sich einen Begriff über die Schlüsse machen kann, zu welchen seine Beobachtungen führen werden.

Er findet,[1] dass die Sauerstoffmenge im Oberflächenwasser zwischen 33 und 35% der gesammten Sauerstoffstickstoffmenge variirt, so dass die grösste Menge, sowohl in relativer, als in absoluter Hinsicht, sich in den Wasserproben, die in der Nähe des südlichen Polarkreises geschöpft wurden, vorfindet, und die geringste den Regionen der Passate angehört. In Bezug auf die unter der Oberfläche liegenden Schichten wurde das beachtenswerthe Factum beobachtet, dass der Sauerstoffgehalt nach unten hin bis zu einer Tiefe von 300 Faden abnimmt, und dann, nachdem derselbe hier ein Minimum erreicht, wieder höher wird, wie sich dies aus folgender Tabelle ergiebt:

Tiefe in englischen Faden.	0	25	50	100	200	300	400	800	darüber.
N + O = 100 O in Proc.	33,7	33,4	32,2	30,2	33,4	11,4	15,5	22,6	23,5

[1]) The Voyage of the Challenger. The Atlantic 2, 366.

Ueber die absolute Menge der aus seinen Wasserproben ausgekochten Gasarten findet sich an dieser Stelle keine Angabe, dagegen ist später folgende Tabelle veröffentlicht worden[1]:

Tiefe in Fussen.	Cc. O per Liter.	Mittlere Temperat. t in ° C.	Cc. N per Liter N_1.	Cc. N per Liter destillirten Wassers Temperatur t Bunsen N_2.	$N_2 - N_1$.
600	4,24	14,6	11,26	11,75	0,49
1200	3,59	13,0	11,71	11,92	0,21
1800	1,67	6,9	13,00	13,45	0,45
2400	2,41	5,1	13,10	14,00	0,90
4800	4,06	2,5	13,82	15,00	1,14
darüber	—	1,5	14,37	15,40	1,03

Hiermit ist in Kürze das Wichtigste der bis jetzt bekannt gewordenen Beiträge zur Lösung der Frage: „über die Luft im Meerwasser" wiedergegeben.

Im Frühjahr 1876, als man in Norwegen mit der Ausrüstung einer Expedition beschäftigt war, welche in den Sommermonaten der Jahre 1876, 1877 und 1878 das zwischen Norwegen, den Färöern, Island, Jan Mayen und Spitzbergen liegende Meer untersuchen sollte, waren die auf der englischen Challengerexpedition ausgeführten Beobachtungen der Oeffentlichkeit noch nicht vorgelegt, so dass die bekannten Thatsachen damals und zwar in nicht unwesentlichen Stücken, noch enger umgrenzt waren, als dies jetzt der Fall ist. Besonders in Bezug auf die geographische Vertheilung der Gasgehalte waren die aus den Beobachtungen abzuleitenden Schlüsse noch sehr unsicher, da die Nordsee, das einzigste Meer, welches bis dahin gründlich untersucht war, in Bezug auf Tiefe und sonstige physikalische Verhältnisse in hohem Grade von den grossen Weltmeeren abweicht, soweit man letztere bisher erforscht hat. Als daher zum ersten Mal der Entschluss gefasst war, auch auf dieser

[1]) Ber. Berl. chem Ges. 11, 410.

norwegischen Expedition chemische Untersuchungen von gleicher Art, wie auf den früheren Expeditionen ausführen zu lassen, musste Hr. S. Svendsen, dem diese Arbeiten ursprünglich übertragen wurden, sich sagen, dass eine wichtige, und man darf wohl sagen, die allerwichtigste Seite seiner Aufgabe darin bestehen werde, die nothwendigen Ermittelungen über den Gasgehalt des Seewassers in dem Theile des Weltmeeres zu Wege zubringen, den Norwegen sich zum Gegenstand seiner wissenschaftlichen Untersuchung gewählt.

In Bezug auf die Mittel, die zur Lösung dieser Aufgabe zu benutzen waren, konnte die Wahl nicht schwierig werden, da die von Dr. Jacobsen benutzten Methoden und Apparate sich alsbald durch ihre Zweckmässigkeit vor allen sonst angewendeten empfehlen mussten, hätte auch nicht die Rücksicht auf die Vergleichbarkeit der Resultate zu ihren Gunsten gesprochen. Svendsen beschloss daher, die auf der Pommeraniaexpedition benutzte Arbeitsmethode ohne Modification anzunehmen. Es kam ausserdem noch der Ausrüstung der Expedition sehr zu statten, dass Professor Dr. Jacobsen sich auf das Zuvorkommendste erbot, die zur chemischen Untersuchung nothwendigen Apparate zu beschaffen.

Es kamen indessen bei der norwegischen Expedition nicht ausschliesslich die auf der Pommerania benutzten Apparate zur Anwendung, insofern man einem vom Chef der Expedition, Capitain Wille, construirten Wasserschöpfer vor dem von Dr. H. A. Meyer angegebenen Schöpfapparate den Vorzug gab, wobei besonders folgender Grund maassgebend war. Bei dem deutschen Apparate musste, so oft eine Wasserprobe einer intermediären Tiefe entnommen werden sollte, der Cylinder durch ein längs der Leine herabgesenktes Loth ausgelöst werden, wodurch die Möglichkeit abgeschnitten wurde, gleichzeitig Thermometer oder ähnliche Instrumente an der Leine anzubringen, während dies beim Gebrauch des Wille'schen Wasserschöpfers nicht die mindeste Schwierigkeit bietet.

Wille's Wasserschöpfer, dessen Abbildung auf Tafel II

gegeben ist, wird vom Erfinder in folgender Weise beschrieben:

„Die Wasserprobe wird bei diesem Instrument von einem, der Raumersparniss wegen spiralförmig gebogenen Rohre aufgenommen. Während des Herabsenkens des Apparates werden beide Enden der Röhre offen gehalten, so dass das Wasser frei hindurchströmen kann; sobald aber das Instrument ein kurzes Stück aufwärts gezogen wird, schliessen sich die beiden Enden durch zwei Ventile, wodurch das im Rohre enthaltene Wasser abgesperrt wird und so unvermischt an die Oberfläche gebracht werden kann.

Die Zeichnung stellt das Instrument dar, als zum Herablassen fertig. Das Unterende der Lothleine wird an den oberen Ringbolzen (*a*) befestigt, das Loth selbst am unteren (*b*). Während des Herabsinkens hebt der Wasserdruck die beiden Propellschrauben auf, so dass die Zahnzacken an der unteren Kante der Schraubenbüchse (*c*) aus dem Bereich der Zahnzacken des Muffes kommen, der die Ventilstange (*d*) umgiebt, und sollte dies auch nicht ganz erreicht werden, so wird Muff und Ventilstange doch in Ruhe verbleiben, da die Drehung der Schrauben in solcher Richtung vor sich geht, dass die Zähne übereinander hingleiten. Wenn das Instrument dagegen beim Aufwinden sich nach oben bewegt, so treibt nun der Wasserdruck die Propellschrauben nach unten, und gleichzeitig geht ihre Bewegung jetzt in entgegengesetzer Richtung, so dass die Zähne in einander greifen und die Muffe sich mitdrehen müssen. Die Ventilstangen, welche durch die Querstücke (*e*) gesteuert werden und sich darum nicht mit drehen können, werden in Folge davon, sammt den mit Kautschuck übergezogenen Ventilen, gegen die an den Enden der Röhre liegenden Ventilöffnungen hingeschraubt und, wenn letztere in solcher Weise schon beinahe geschlossen sind, tritt zugleich der letzte Schraubengang auf der Ventilstange aus der Schraubenmutter des Muffes aus, und die Contraction der Spiralfedern (*f*) bewirkt dann den völligen Verschluss der Ventile, während fortan die Propellschrauben und die Muffe frei um den

glatten Theil der Ventilstange sich drehen können, und in solcher Weise auf dem weiteren Einhalten des Apparates nur wenig Widerstand entgegensetzen. Das Instrument schliesst sich in dieser Weise von selbst, sobald es ungefähr 7 Faden emporgestiegen. Der Ring um die Mitte und die, die Propellschrauben umgebenden Schirme beschützen das Instrument, so dass dasselbe ohne Schaden auf dem Meeresboden liegen kann."

„Zur Entscheidung der Frage, ob in den tieferen Wasserschichten ein Ueberschuss von Luft vorhanden sei, wurde über der Spundöffnung ein durchbohrter Dekel aufgeschraubt (*g*), an welchem vermittelst eines kurzen Kautschukrohres eine am anderen Ende geschlossene Glasröhre befestigt wurde. Wenn das Wasser beim Herablassen des Apparates die Spirale durchströmte, floss dasselbe natürlich auch in diese Glasröhre und vertrieb die Luft aus derselben. War das Instrument nun wieder an Bord gebracht, so wurde dasselbe umgestürzt, so dass der Hahn (*h*) nach unten und die Spundöffnung nach oben lag, und das obere Ende des Wasserschöpfers ein wenig hin und her bewegt. Wäre nun im Wasser ein Ueberschuss an Luft vorhanden gewesen, so hätte diese nach oben steigen und in der Glasröhre sich sammeln müssen. Letztere zeigte sich stets bis zur äussersten Spitze mit Wasser angefüllt, und wurde deshalb in der späteren Zeit gar nicht mehr aufgesetzt."

„Das Instrument kann durch den Ausflusshahn (*h*) entleert werden und liefert eine Wasserprobe von circa 5 Litre."

Die Ausführung der chemischen Arbeiten am Bord der norwegischen Expedition wurde, wie bereits erwähnt, nach dem ursprünglichen Plan zuerst Herren S. Svendsen übertragen, welcher auch die Fahrt im Jahre 1876 mitmachte, ging aber später, da Herr Svendsen aus Gesundheitsrücksichten zurücktrat, an den Verfasser dieser Abhandlung über, der somit die auf den beiden letzten Fahrten gemachten Beobachtungen ausgeführt hat, theilweise jedoch unter Assistenz des Herren L. Schmelck, welcher im letzten Sommer die Expedition begleitete, und gegenwärtig mit der Bearbeitung

eines anderen Theils des auf den verschiedenen Reisen der Expedition für chemische Untersuchung gesammelten Materials beschäftigt ist.

Als ich im Frühjahr 1877 die Aufforderung erhielt, diese Arbeiten zu übernehmen, ward mir nur eine Vorbereitungsfrist von wenigen Tagen gelassen, so dass es mir die grössten Schwierigkeiten verursachte, auch nur die allernothdürftigsten Vorarbeiten auszuführen, und wenn es dennoch möglich wurde, Alles vor der Abreise in befriedigender Weise zu ordnen, so ist dies der Bereitwilligkeit zu verdanken, mit welcher Herr Professor Waage mir seinen Beistand gewährte, besonders bei der Einrichtung des chemischen Laboratoriums am Bord.

Das während der ersten Ausfahrt der Expedition im Jahr 1876 herrschende ungewöhnlich stürmische Wetter machte es im höchsten Grade schwierig oder eigentlich geradezu unmöglich, am Bord chemische Beobachtungen auszuführen, und die von Hrn. Svendsen von dieser ersten Reise mit heimgebrachte Ausbeute beschränkte sich darum in der uns hier interessirende Branche auf 17 Luftproben, von welchen ausserdem noch 3 später durch unglückliche Umstände verloren gingen. Das ruhigere Wetter, welches in den beiden letzten Jahren die Arbeiten der Expedition begünstigte, erlaubte mir dagegen, auf den Reisen, auf welchen ich mitfolgen durfte, eine grössere Anzahl Luftproben einzuschmelzen, welche nach der Rückkehr das Material zu 80 Luftbestimmungen gegeben haben. 9 der dabei verwendeten Luftproben waren von Herrn Schmelck eingeschmolzen. Dass das Ergebniss kein reicheres geworden, hat seinen Grund darin, dass leider zahlreiche Beobachtungen verloren gingen, einige weniger durch Missgeschick bei der Analyse, der grössere Theil aber durch Uebelstände beim Einschmelzen. So war mir zum Gebrauch auf der letzten Fahrt von Küchler & Söhne in Ilmenau eine Partie Luftsammlungsröhren übersendet, von welchen mehr als 75 % trotz der vorsichtigsten Behandlung theils während des Einschmelzens, theils nach demselben sprangen. Die Luftproben wurden

sämmtlich mittelst des von Frankland und Ward[1]) angegebenen Apparates für Gasanalyse bestimmt, indem die Kohlensäure durch Kalilauge entfernt, und der Sauerstoffgehalt durch Verbrennung mit Wasserstoff ermittelt wurde. Die erst erwähnten 14 Proben sind von Hr. Svendsen, die übrigen 80 vom Verfasser analysirt. Die erhaltenen Resultate findet man in Tabelle I, S. 422 und 423, zusammengestellt, wozu folgende Bemerkungen zu machen sind:

Bei der Angabe der Tiefen, denen die Wasserproben entnommen sind, ist darauf nicht Rücksicht genommen, dass sich der Wasserchöpfer erst nach circa 7 Faden Aufwindens von selbst verschliesst. Bei den mit einem Sternchen (*) bezeichneten 10 Nummern fanden sich an den zur Aufbewahrung der Luftproben benutzten Glasröhren kleine Fehler, ohne dass ich indessen mich veranlasst gefunden habe, diesen Beobachtungen weniger Gewicht beizulegen, als den übrigen, da man sich nicht wohl die Möglichkeit einer Undichtheit denken kann, ohne dass dieselbe in diesem Fall, wo die Glasröhren mehrere Monate lang unter einer Druckdifferenz von ungefähr 300 bis 400 Mm. zwischen äusserem und innerem Gasdruck aufbewahrt worden waren, zugleich einen merkbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft hätte ausüben müssen. Ich kann dieselben um so ruhiger da, wo es sich um allgemeine Schlüsse handelt, mit in Betracht ziehen, da sie die schliesslichen Resultate in irgend wesentlichem Grade kaum modificiren können. Alle Gasvolume sind in der Tabelle in Ccm. per Liter des ausgekochten Seewassers ausgedrückt und auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt.

Die Wasserproben sind überall, wo das Entgegengesetzte nicht ausdrücklich bemerkt ist, unmittelbar nach dem Schöpfen ausgekocht.

Wie man sehen wird, gleicht diese Tabelle der von Dr. Jacobsen gegebenen in mannigfacher Beziehung, wie man dies ja auch von vornherein erwarten konnte, da die untersuchten Districte vollständig in einander übergehen, und

---

[1]) Chem. Soc. Journ. **22**, 313 (1869).

wenn die Differenzen innerhalb der von Hr. Svendsen und mir ermittelten Zahlen sich etwas grösser heraustellen, als die auf der Pommerania gefundenen, so findet dies seine ungesuchte Erklärung in der grösseren Ausdehnung des von uns bearbeiteten Feldes und der daraus sich ergebenden grösseren Verschiedenheit der physikalischen Verhältnisse.

Was am meisten ins Auge fällt, ist das eigenthümliche Phänomen, dass der Sauerstoffgehalt der im Oberflächenwasser enthaltenen Luft auf der norwegischen Expedition bedeutend höher gefunden wurde, als dies nach den Jacobsen'schen Beobachtungen in der Nordsee der Fall ist. So ist z. B. die relative Sauerstoffmenge an der Oberfläche der Nordsee im Mittel zu 33,93 % der gesammten Luftmenge bestimmt, während das Mittel für die von der norwegischen Expedition in den Jahren 1876 und 1877 untersuchten Regionen, südlich vom 70. Breitegrad 34,96 % beträgt und in den im Jahr 1878 erforschten, zwischen den 70. und 80. Breitegrad gelegenen Gegenden sogar auf 35,64 % steigt. Dem entspricht indessen vollständig das von Buchanan auf der südlichen Halbkugel gefundene Resultat, insofern der Sauerstoffgehalt im Oberflächenwasser dort zwischen ungefähr 33 % in den Aequatorialgegenden und ca. 35 % in der Breite des südlichen Polarkreises variirt.

Es liess sich mit ziemlich grosser Gewissheit vermuthen, dass die von Bunsen für destillirtes Wasser ermittelten Absorptionscoëfficienten in Bezug auf Seewasser keine Gültigkeit würden beanspruchen können, da ja, die natürlichste Ursache, der man diese mit der Breite wechselnde Zusammensetzung der Oberflächenluft zuschreiben muss, in den Temperaturunterschieden zu suchen sein wird. Es würde indessen kein befriedigendes Resultat ergeben, wenn, indem man die Temperatur als Urvariable betrachtete, den Versuch machen wollte, ein Gesetz für die Variationen der Absorptionscoëfficienten aus den vorliegenden Beobachtungen abzuleiten. Man würde in solchem Falle bald finden, dass die einzelnen Beobachtungen nicht unbedeutende Widersprüche aufweisen würden, insofern sich in Bezug auf den Sauerstoffgehalt überall viel zu grosse Abweichungen zeigen würden,

Tabelle I.

No.	Station No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe, der die Probe entnommen. Engl. Fd.	O + N Cc. per Liter.	N Cc. per Liter.	O + N = 100 O%	Temperat. ° C.
1	—	Husö		0	17,4	11,3	35,1	10,5
2	14	62° 4′	2°44′,5 Ö	226	20,1	13,8	31,1	6,1
3	32	63 10	4 51,3 „	430	19,0	13,0	31,7	— 0,8
4	33	63 5	3 0 „	0	18,9	12,4	34,4	11,8
5	33	63 5	3 0 „	525	17,3	11,7	32,6	— 1,1
6	35	63 7	1 26 W	0	17,0	11,1	35,0	10,4
7	35	63 7	1 26 „	721	18,4	12,4	32,6	— 0,9
8	37	62 28,3	2 29 „	309	18,5	12,4	32,8	0,1
9	37	62 28,3	2 29 „	690	18,3	12,3	32,7	— 1,1
10	40	63 22,5	5 29 „	0	17,1	11,1	35,2	9,7
11	40	63 22,5	5 29 „	515	20,5	13,9	32,4	— 0,4
12	51	65 53	7 18 „	515	20,6	13,9	32,3	— 0,6
13	51	65 53	7 18 „	1163	20,9	14,1	32,7	— 1,1
14	52	65 47,5	3 7 „	1861	—	—	32,2	— 1,2
15	95	60 42	4 13,7 Ö	175	—	—	32,4	5,8
16	96	66 8,5	3 0 „	805	—	—	32,3	— 1,1
17	125	67 53	5 12 „	700	20,5	13,7	33,0	— 1,1
18	125	67 53	5 12 „	700	20,0	13,3	33,6	— 1,1
19	152	67 18	12 46 „	125	—	—	31,0	4,1
20	162	68 23	10 20 „	795	20,6	13,9	32,6	— 1,2
21 [1]	162	68 23	10 20 „	795	19,4	12,9	33,7	— 1,2
22	171	69 18	14 29 „	642	19,6	13,0	33,5	— 1,0
23	179	69 32	11 10 „	1607	—	—	32,1	— 1,2
24	183	69 59,5	6 15 „	0	20,2	12,9	36,1	8,6
25	183	69 59,5	6 15 „	0	—	—	36,1	8,6
26	184	70 4	9 50 „	1547	21,5	14,6	32,0	— 1,3
27	184	70 4	9 50 „	600	20,7	14,1	32,1	0,0
28	189	69 41	15 42 „	0	18,4	12,0	35,0	9,6
29	189	69 41	15 42 „	860	21,5	14,6	32,0	— 1,1
30 [2]	200	71 25	15 40,5 „	620	19,9	12,8	35,8	— 1,0
31	Einlauf d. Malangenfjords			0	—	—	35,5	8,5 (?)
32	213	70 23	2 30 Ö	0	18,6	12,1	34,9	8,2
33	213	70 23	2 30 „	1760	19,6	12,9	34,0	— 1,2
34	213	70 23	2 30 „	1760	—	—	33,8	— 1,2
35	215	70 53	2 0 W	0	—	—	34,8	8,0
36	215	70 53	2 0 „	700	20,1	13,6	32,4	— 0,6
37	215	70 53	2 0 „	1665	19,2	12,9	32,8	— 1,2
38	226	71 0	7 55 „	0	—	—	33,7	3,0
39	226	71 0	7 55 „	340	—	—	32,7	— 0,6
40	—	69 20	11 18 „	0	20,7	13,3	35,8	4,3
41	—	69 20	11 18 „	0	—	—	35,4	4,3
42	243	68 32,5	6 26,5 „	0	20,0	13,1	34,7	7,8
43	243	68 32,5	6 26,5 „	600	22,1	15,0	32,2	— 0,8
44	243	68 32,5	6 26,5 „	1385	22,6	15,3	32,5	— 1,3

[1]) Erst nach Verlauf einiger Zeit ausgekocht.
[2]) Erst nach 5—6 Stunden ausgekocht.

No.	Station No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe, der die Probe entnommen. Engl. Fd.	O + N Ccm. per Liter.	N Ccm. per Liter.	O + N = 100 0 %	Temperat. 0 C.
45	247	68° 5,5′	2°24′ Ö	0	19,3	—	—	9,4
46	247	68 5,5	2 24 „	500	—	—	32,3	— 0,4
47	249	68 12	6 35 „	1063	21,4	14,5	32,3	— 1,3
48	252	Südlich von Skraaven		0	18,2	11,9	34,7	14 (?)
49	253	Skjärstadfjord		263	20,9	13,8	34,2	3,2
50	254	Westl. v. Landegode		0	18,2	11,9	34,8	10,0
51	254	do.		70	21,3	14,2	33,2	4,8
52	254	do.		140	19,5	13,2	32,4	5,8
53	264	70 56	35°37′ Ö	0	20,6	13,3	35,5	5,2
54	264	70 56	35 37 „	86	20,7	13,8	33,1	1,9
55	275	74 8	31 12 „	0	20,5	13,3	34,9	2,9
56	275	74 8	31 12 „	147	21,9	14,6	33,4	— 0,4
57	278	74 1,5	22 15 „	0	20,4	13,3	35,0	4,2
58	278	74 1,5	22 15 „	230	20,7	13,8	33,3	0,9
59	283	73 47,5	14 21 „	0	19,8	12,8	35,4	7,2
60	283	73 47,5	14 21 „	0	19,5	12,6	35,3	7,2
61	286	72 57	14 32 „	0	20,6	13,2	35,8	7,2
62	286	72 57	14 32 „	447	21,8	14,8	31,9	— 0,8
63*	293	71 7	21 11 „	95	19,6	13,0	33,5	5,1
64	295	71 59	11 40 „	0	20,2	12,8	36,7	7,0
65	295	71 59	11 40 „	600	21,4	14,6	31,7	— 0,8
66	295	71 59	11 40 „	1110	21,5	14,6	32,1	— 1,3
67	296	72 16	8 9 „	100	20,4	13,4	34,2	3,1
68	297	72 36,5	5 12 „	1280	21,3	13,8	35,1	— 1,4
69*	301	74 1	1 20 W	0	21,9	14,1	35,6	2,2
70*	303	75 12	3 2 Ö	150	22,0	14,7	33,1	— 1,1
71*	304	75 3	4 51 „	300	21,7	14,7	32,2	— 0,8
72	304	75 3	4 51 „	1735	21,6	14,6	32,2	— 1,5
73*	321	74 57	19 30 „	0	23,8	15,4	35,2	0,5
74	321	74 57	19 30 „	25	23,7	15,3	35,4	0,2
75	323	72 54	21 51 „	0	19,3	12,3	36,5	7,8
76	323	72 54	21 51 „	0	—	—	35,8	7,8
77	332	75 56	11 36 „	1149	21,9	14,8	32,2	— 1,5
78	332	75 56	11 36 „	1149	22,0	15,0	31,8	— 1,5
79	335	76 17	14 39 „	0	20,8	13,3	36,2	5,4
80	335	76 17	14 39 „	179	21,0	14,0	33,1	1,0
81	339	76 30	15 29 „	37	21,6	14,2	34,1	0,9
82	342	76 33	13 18 „	0	21,8	14,1	35,3	6,2
83	342	76 33	13 18 „	523	20,8	13,8	33,8	— 1,0
84	345	76 43	10 9 „	300	20,9	13,7	34,4	1,0
85	345	76 43	10 9 „	300	21,5	14,2	33,9	1,0
86	347	76 41	7 47 „	0	20,9	13,4	35,7	4,4
87	347	76 41	7 47 „	1429	21,4	13,9	35,1	— 1,3
88*	349	76 30	2 57 „	1487	21,7	14,6	32,5	— 1,5
89	350	76 26	0 29 W	300	21,9	14,7	32,7	— 1,1
90	350	76 26	0 29 „	1686	22,9	15,3	33,3	— 1,5
91*	352	77 56	3 29 „	300	21,9	14,8	32,5	— 0,8
92*	352	77 56	3 29 „	1686	22,4	15,1	32,8	— 1,5
93	359	78 2	9 25 Ö	0	—	—	35,7	4,3
94	362	79 59	5 40 „	0	20,3	13,0	35,8	5,2

als dass man dieselben auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen könnte. Es schien mir indessen höchst unbefriedigend, es bei diesem negativen Resultat beruhen zu lassen und auf die Discussion der vorliegenden Beobachtungen einzugehen, ohne eine genauere Kenntniss über die Abhängigkeit der Absorptionscoëfficienten von der Temperatur zu haben, und ich beschloss desshalb, sowohl die Zusammensetzung als die Menge der bei verschiedener Temperatur im Seewasser aufgelösten Luft durch directe Versuche zu bestimmen.

Zuerst wurde eine Reihe Experimente angestellt, bei welchen das Seewasser in einem Bad von constanter Temperatur mehrere Stunden lang der Einwirkung eines durchgeleiteten Luftstromes ausgesetzt wurde, in gleicher Weise, wie Bunsen bei seinen Bestimmungen zu Werke gegangen war[1]), worauf die aufgelöste Luft dann wieder in der oben beschriebenen Weise ausgetrieben und analysirt wurde. Die auf diese Weise gesättigten Wasserproben geben beständig Luftmengen ab, welche ohne Rücksicht auf die Temperatur, bei welcher das Wasser gesättigt war, ziemlich genau die gleiche Zusammensetzung zeigten; sie bestehen aus 34,9 % Sauerstoff und 65,1 % Stickstoff, während die oft ziemlich stark abweichenden Zahlen, welche die absolute Menge der aufgelösten Gase ausdrückten, deutlich verriethen, dass in dieser Weise keine vollständige Sättigung erreicht war.

Professor Waage rieth mir deshalb, diese Versuche mit einigen Modificationen in der Art und Weise, wie die Sättigung bewerkstelligt wurde, zu wiederholen, und in Folge davon habe ich bei meinen weiteren Versuchen folgendes Verfahren benutzt. Eine passende Portion Seewasser von einigermaassen hohem Eigengewicht[2]) wurde in einem ziemlich geräumigen Kolben während eines Zeitraums von 1 bis 2 Stunden hindurch mit Luft geschüttelt, wobei man für stetigen Wechsel der im Kolben befindlichen Luft Sorge trug, und

---

[1]) Bunsen: Gasom. Methoden, S. 165.

[2]) Es wurden Wasserproben von verschiedenem spec. Gewicht — zwischen 1,025 und 1,027 — in Anwendung gebracht.

dann einige Stunden lang ganz ruhig hingestellt, wobei die Temperatur sowohl während des Schüttelns, als nachher ganz constant gehalten wurde. Um mich zu überzeugen, dass ich vollständige Sättigung erreicht hätte, habe ich mich dem Sättigungspunkt von beiden Seiten genähert, indem ich einerseits ein Wasser, welches noch nicht genügend gesättigt war, mit Luft von der bezüglichen Temperatur behandelt habe, andererseits aber Wasser bei bedeutend niedrigerer Temperatur gesättigt habe, und es dann erst' wie oben beschrieben, unter der Temperatur, für welche die Absorption bestimmt werden sollte, mit Luft schüttelte. Der Barometerstand, unter welchem die Wasserproben gesättigt wurden, ist immer beobachtet, und die ausgetriebenen Gasmengen sind auf Sättigung bei 760 Mm. reducirt worden, wobei die absorbirten Volume dem Drucke proportional gesetzt wurden. Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, in welcher die Gasmengen als Ccm. per Liter ausgekochten Wassers, auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt, ausgedrückt sind. Die mit fetten Typen gedruckten Zahlen, gehören den Wasserproben an, welche im Voraus bei niedrigerer Temperatur mit Luft gesättigt worden waren. Bei den durch Klammern verbundenen Zahlen, sind beide Luftproben aus derselben Wasserprobe ausgekocht.

0° C.		5° C.		10° C.		15° C.	
O	N	O	N	O	N	O	N
⎰ 7,76	14,36	⎰ 6,83	13,20	6,31	12,14	⎰ 5,60	10,79
⎱ 7,85	14,56	⎱ 6,90	13,30	⎰ **6,30**	**12,06**	⎱ 5,79	11,20
7,71	14,31	⎰ **6,97**	**13,16**	⎱ **6,25**	**12,01**	**5,70**	**11,04**
—	—	⎱ **7,01**	**13,20**	—	—	—	—

Als Mittelwerthe erhält man hieraus:

° C.	0	5	10	15
O	7,77	6,93	6,29	5,70
N	14,41	13,22	12,08	11,01
O+N=100 O %	35,03	34,39	34,24	34,11

Zur weiteren Controle der Richtigkeit obiger Tabelle wurde eine Wasserprobe im unverschlossenen Kolben bei 0° 7 Tage lang hingestellt, worauf die darin aufgelöste Luft ausgekocht und analysirt wurde. Das ausgetriebene Gas zeigte ungefähr dieselbe Zusammensetzung, wie oben angegeben, nämlich 35,18% O und 64,82% N. Die gesammte Luftmenge konnte in diesem Falle leider nicht gemessen werden, da bei der Ueberfüllung in's Eudiometer eine kleine Blase verloren ging. Der restirende Theil betrug 21,71 Ccm. Wie man aus der Tabelle ersehen wird, steht die Stickstoffmenge, welche 1 Liter Seewasser aus der atmosphärischen Luft absorbirt, in einem sehr einfachen Verhältniss zur Temperatur, und lässt sich, in Ccm. ausgedrückt, sehr genau wiedergeben durch die Formel:

$$N = 14{,}4 - 0{,}23 \, . \, t.$$

Es entsprechen nämlich

den beobachteten Werthen:	14,41	13,22	12,08	11,01
die berechneten Werthe:	14,40	13,25	12,10	10,95.

Was nun aber die absorbirte Sauerstoffmenge betrifft, so ist hier das Verhältniss nicht mehr so einfach, insofern die Curve, welche die Variationen mit der Temperatur darstellt, sich nicht mehr als eine gerade, sondern als eine schwach gekrümmte Linie zeigt.

In dem Zwischenraum zwischen 0° und 10°, der hier am meisten in Betracht kommt, lässt sich dieselbe wiedergeben durch den Ausdruck:

$$O = 7{,}79 - 0{,}2 \, . \, t + 0{,}005 \, . \, t^2.$$

Es entsprechen dann:

den beobachteten Werthen:	7,77	6,93	6,29
die berechneten Werthe:	7,79	6,92	6,29.

Die relative Zusammensetzung der absorbirten Luft ist somit nicht, wie Bunsen dies beim destillirten Wasser gefunden, unabhängig von der Temperatur, sondern variirt mit dieser in der Art, dass der Sauerstoffgehalt auf der Strecke von 0° bis 15° sich um ein ganzes Procent ändert.

Betrachtet man die Resultate dieser Versuche als Norm, so zeigt es sich, dass die in Bezug auf die gesammelte Luft-

menge relativ sehr hohen Sauerstoffgehalte, welche in der Oberfläche der nördlichen Hälfte des von uns untersuchten Meeres beobachtet wurden, in Wirklichkeit einer Uebersättigung mit Sauerstoff, und nicht, wie man ja vermuthen könnte, einer unvollkommenen Sättigung mit Stickstoff zuzuschreiben sind, insofern sich hier, bemerkenswerth genug, ein Sauerstoffgehalt findet, der sehr häufig den nach obigen Versuchen berechneten mit 0,5 Ccm. und mehr überschreitet. Abweichungen von solcher Grösse können unmöglich den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden, und man ist darum zu dem Schlusse genöthigt, dass der Sauerstoffgehalt der Oberfläche nicht allein von Druck und Temperatur, sondern auch noch von einer oder mehreren anderen, uns bisher noch unbekannten Ursachen abhängig ist.

Wenn es darauf ankommt, die Veränderung der Sauerstoffmenge mit der Tiefe genauer zu studiren, so legt es sich von selbst nahe, diese Quantität in Procenten der gesammten Luftmenge anzugeben, da die absolute Luftmenge in viel stärkerem Grade mit der Temperatur variirt, als die relative Zusammensetzung der Luft, und man also bei Benutzung der angedeuteten Ausdrucksweise sich in bedeutend weiterem Umfange von der Temperatur unabhängig machen kann, als sonst der Fall wäre.

Ordnet man nun die in solcher Weise ausgedrückten Zahlen nach der Tiefe, so giebt sich eine ziemlich ausgeprägte Gesetzmässigkeit in Bezug auf die Grösse des Sauerstoffgehaltes in den verschiedenen Tiefen zu erkennen. Dieselbe charakterisirt sich genauer durch folgende Tabelle, welche einen Auszug aus sämmtlichen Beobachtungen darstellt, mit Ausnahme der beiden, welche nicht gleich, sondern erst nach Verlauf einiger Zeit ausgekocht werden konnten.

Tiefenintervall engl. Faden.	Zahl d. Beobachtungen.	Mittlere Tiefe engl. Faden.	Mittl. Sauerstoffgehalte.
0	28	0	35,31
0—100	6	69	33,93
100—300	14	210	32,84
300—600	16	420	32,50
600—1000	11	684	32,58
1000—1400	6	1192	32,78
1400—1760	10	1646	32,89

Die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von der durch diese Tabelle zum Ausdruck gebrachten Regel sind, wenn man die grosse Ausdehnung des untersuchten Feldes in Betracht zieht, weder zahlreich, noch von bedeutender Grösse, insofern blos 10, nämlich No. 2, 19, 38, 49, 64, 68, 83, 84, 85 und 87, sich über ein Procent vom allgemeinen Resultat entfernen, während man aus sämmtlichen Beobachtungen die wahrscheinliche Abweichung der einzelnen Beobachtung von der nach dieser Tabelle construirten Curve auf $\pm$ 0,52 $^0/_0$ bestimmen kann, eine Abweichung von so geringer Bedeutung, dass ein nicht geringer Theil derselben auf Rechnung der Beobachtungsfehler gesetzt werden kann.

Die grössten und zahlreichsten Unregelmässigkeiten treten in der Schicht zwischen 300—600 Faden auf, einzelne jedoch auch in grösseren Tiefen.

Vom Meeresboden stammen, unter den grösseren Tiefen, nur 2 Luftproben mit erheblich überschiessendem Sauerstoffgehalt, nämlich No. 68 und 87, welche von zwei Punkten herrühren, die, beachtenswerth genug, beide auf einer Linie liegen, welche der Grenze des nach Norden streichenden warmen Stromes und des südwärts an Jan-Mayen vorbeifliessenden Polarstromes parallel liegt und derselben sehr nahe gerückt ist. Sieht man indessen von diesen beiden Hauptabweichungen ab, denen es zuzuschreiben ist, dass die Curve in einer Tiefe von 300 bis 400 Faden ein freilich schwaches Minimum aufweist, so wird man die Regel über die Abnahme des Sauerstoffgehaltes mit der Tiefe in der Kürze so aussprechen können: Der Sauerstoffgehalt des Meerwassers ist an der Oberfläche durchschnittlich 35,3$^0/_0$, und nimmt dann zuerst schnell und danach langsamer ab, bis derselbe in einer Tiefe von 300 Faden auf 32,5 $^0/_0$ sinkt, und danach in grösseren Tiefen wesentlich constant bleibt. Es verdient bemerkt zu werden, dass von den hier untersuchten Wasserproben 40 direct vom Meeresgrund geschöpft sind. Man würde sich indessen vergeblich anstrengen, einigen Unterschied in Eigenschaften zwischen diesen und den aus entsprechenden intermediären Tiefen entnommenen Proben aufzufinden.

Handelt es sich endlich um das Studium der Variationen in der absoluten Luftmenge, so dürfte es sich von selbst empfehlen, als Maass für diese den aufgelösten Stickstoff anzuwenden, da die beobachtete Luftmenge in Folge des fortgehenden Verbrauchs an Sauerstoff in den tiefer liegenden Schichten immer kleinere oder grössere Abweichungen von derjenigen Menge darbieten wird, welche an der Oberfläche unter directer Einwirkung der Atmosphäre absorbirt werden würde. Die Stickstoffmenge dagegen darf, bei der stark ausgeprägten Indifferenz dieser Gasart anderen Stoffen gegenüber, ohne beträchtlichen Irrthum als von derartigen localen Zufälligkeiten unabhängig angesehen werden.

Wird nun also die Stickstoffmenge als das Maass der im Seewasser aufgelösten Luft angenommen, so zeigt sich auch hier eine ausgeprägte Gesetzmässigkeit, wovon nur dadurch eine Ausnahme entsteht, dass bei den von Svendsen auf der ersten Ausfahrt angestellten Beobachtungen überall eine geringere Stickstoffmenge gefunden wurde, als man nach allen übrigen vorliegenden Beobachtungen erwarten musste. Sieht man indessen von diesen, auf der ersten Reise ausgeführten 14 Beobachtungen ab, so wird man finden, dass sämmtliche übrigen, bis auf ganz vereinzelte Ausnahmen, sehr gut mit den Werthen übereinstimmen, welche man nach der, aus den oben angeführten Versuchen bestimmten Formel: $N = 14{,}4 - 0{,}23 \cdot t$ berechnen kann.

Man erhält nämlich aus den Beobachtungen folgende Mittelwerthe:

Tiefenintervalle engl. Faden.	Mittl. Temperatur °C.	Stickstoffgehalt beob.	Stickstoffgehalt berchn.	Differenz.
0	6,4	13,07	12,93	— 0,14
0—100	2,7	13,98	13,78	— 0,20
100—300	1,0	14,15	14,17	0,02
300—600	— 0,6	14,54	14,54	0,00
600—1000	— 0,8	14,04	14,58	0,54
1000—1900	— 1,4	14,38	14,72	0,34

Wenn die mittlere Stickstoffmenge hier in den tieferen Schichten etwas niedriger gefunden wird, als man erwarten würde, so hat dies seinen Grund darin, dass bei den fünf

Beobachtungen No. 17, 22, 33, 36 und 37, welche alle von Wasserproben aus dem im Jahre 1877 untersuchten Gebiet herrühren, ein ca. 1,5 Ccm. niedrigerer Gehalt gefunden ist, als der, welchen dieselben bei entsprechender Temperatur unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke hätten aufnehmen können. Dagegen deuten alle übrigen Beobachtungen darauf hin, dass die Stickstoffmengen auch in den grösseren Tiefen durchaus mit dem in der Formel ausgesprochenen Gesetze übereinstimmen.

Eine ähnliche Vergleichung[1]) ist von Buchanan zwischen den von ihm für die südlichen Meere gefundenen Werthen und den von Bunsen für destillirtes Wasser ermittelten, angestellt worden. Bei dieser Vergleichung treten aber, besonders bei den niederen Temperaturen, nicht unbedeutende Differenzen auf, die sogar bis auf mehr als 1 Ccm. per Liter steigen können, während diese Differenzen so gut wie vollständig wegfallen, wenn man die nach der Formel des Verfassers berechneten Werthe anwendet. Man erhält nämlich:

Tiefe in Fuss.	Mittlere Temperatur °C.	Stickstoffmenge nach Buchanan.	Stickstoffmenge nach d. Formel ber.	Differenz.
600	14,6	11,26	11,04	— 0,22
1200	13,0	11,71	11,41	— 0,30
1800	6,9	13,00	12,81	— 0,19
2400	5,1	13,10	13,23	0,13
4800	2,5	13,82	13,82	0,00
darüber	1,5	14,37	14,05	— 0,32

Es ergiebt sich hieraus, dass die Stickstoffmenge, wie dies bereits von Dr. Jacobsen und Anderen angenommen ist, sich nicht im Mindesten nach dem in den grossen Tiefen herrschenden Drucke richtet, sondern allein von der Temperatur abhängig ist. Die allein wahrscheinliche Deutung dieser Beobachtungen schliesst die Möglichkeit dafür aus, dass Temperatur und Druckdifferenzen innerhalb der unter der Oberfläche liegenden Schichten eine andere Vertheilung

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 410.

der Luft sollten herbeiführen können, als die, welche schon seit der Zeit bestand, wo das Wasser zum letzten Male sich an der Oberfläche befand und der freien Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt war. Die Luft wird demgemäss nur durch die Circulation des Wassers in die Tiefe herabgelangen, und eine Ausgleichung der Luftmengen wird nur durch Mischung der verschiedenartigen Wassermassen eintreten können. Eine solche Mischung wird aber, wenn nicht ausserdem noch Erwärmung oder Erkaltung eintritt, nicht im Stande sein, das gesetzmässige Verhältniss zwischen der Temperatur und der Stickstoffmenge zu stören, da die Variationen der Stickstoffmenge mit der Temperatur durch eine gerade Linie dargestellt werden.

Man wird also, wenn die gemachten Voraussetzungen stichhaltig sind, durch eine Stickstoffbestimmung in den tieferen Meeresschichten, wenn auch nur in sehr roher Weise, entscheiden können, ob dieselben seit ihrem letzten Aufenthalt an der Oberfläche eine Erwärmung oder Erkältung erlitten haben, vorausgesetzt, dass man dabei die Wirkungen des wechselnden atmosphärischen Druckes und der anderen Zufälligkeiten vernachlässigen darf, welche während der Absorption an der Oberfläche ihren Einfluss geltend machen.

Gruppirt man die hier veröffentlichten Beobachtungen nach der Temperatur der Wasserproben, so zeigt es sich, dass die Stickstoffmengen sehr genau den für diese Temperatur nach der Formel berechneten Werthen entsprechen, woraus folgen würde, dass die Temperatur der Wasserproben sich nicht in irgend nennenswerthem Grade verändert haben kann seit dem letzten Male, wo dieselben sich an der Oberfläche befanden.

Man erhält nämlich:

Temperaturintervall.	Mittlere Temperatur 0 C.	Stickstoffmenge beob.	Stickstoffmenge berechnet.	Differenz.
Unter 0°	— 1,1	14,32	14,65	0,33
0—3	1,2	14,19	14,12	— 0,07
3—6	4,6	13,38	13,34	— 0,04
6—9	7,5	12,90	12,67	— 0,13
Ueber 9	11,2	11,93	11,82	— 0,11

Dass die Uebereinstimmung bei den Temperaturen unter 0° nicht so vollständig ist, wie sonst, fällt auch hier den oben besprochenen fünf Beobachtungen zur Last, die alle im Jahre 1877 ausgeführt wurden. Berechnet man dagegen die mittlere Temperatur und Stickstoffmenge für dieses Intervall aus den während der Reise des letzten Jahres gemachten Beobachtungen, so erhält man zu einer Mitteltemperatur — 1,2° die Stickstoffmenge 14,59 Ccm., also nur 0,99 Ccm. weniger als berechnet.

Benutzt man in gleicher Weise die von Dr. Jacobsen veröffentlichten Beobachtungen zu einem Ueberschlag über die Stickstoffmengen in der Nordsee, so erhält man in runden Zahlen:

Temperatur-intervall.	Mittlere Temperatur 0 C.	Stickstoff-menge beob.	Stickstoff-menge berechnet.	Differenz.
10°	6,5	13,2	12,9	— 0,3
10—15	12,1	12,0	11,6	— 0,4
15—20	16,9	11,0	10,5 [1])	— 0,5

Hier findet man also überall einen Stickstoffgehalt, der einer etwas niedrigeren Temperatur, als der beobachteten, entspricht, und dies im stärksten Maassstabe bei den höheren Temperaturen, oder, da die Temperaturen mit der Tiefe abnehmen, für die obersten Wasserschichten. Wenn man sich daran erinnert, dass Jacobsen's Beobachtungen im Spätsommer ausgeführt wurden, und in den meisten Fällen so kleine Tiefen betreffen, dass die jährliche Periode der Luft- und Wassertemperatur sich wohl bis in dieselben hinab erstreckt haben könnte, so würde es ziemlich nahe liegen, diese Erscheinung durch die Erwärmung des Wassers in den Sommermonaten zu erklären, während man annehmen muss, dass die für die Stickstoffmenge bestimmende Temperatur jedenfalls nicht über die jährliche Mitteltemperatur hinausgehen darf.

Dass ähnliche Erscheinungen nicht auch in den oberen

---

[1]) Die für das Intervall 0—15° berechnete Formel ist hier auch als von 15—20° geltend vorausgesetzt.

Schichten des von der norwegischen Nordmeerexpedition untersuchten Meeres beobachtet sind, hat seinen einfachen Erklärungsgrund darin, dass die Lufttemperatur in diesen Gegenden auch im Sommer gewiss nicht höher, leicht aber niedriger ist, als die Temperatur der Meeresoberfläche.

Christiania, Mai 1879.

Ueber die antiseptische Wirkung der Säuren;

von

Nadina Sieber.

Es ist eine längst bekannte und schon von den Chemikern, die sich zuerst mit der Untersuchung der Milch- und Buttersäuregährung beschäftigten, beobachtete Thatsache, dass die saure Reaction der gährenden Lösung eine ungünstige Wirkung auf den Verlauf der Gährung ausübt; wesshalb auch, z. B. bei der Bereitung der Gährungsmilchsäure und Buttersäure in den Vorschriften besonders hervorgehoben wird, dass der Zuckerlösung von vornherein kohlensaurer Kalk oder kohlensaures Zink zugesetzt werden müsse, um die gebildete Säure zu neutralisiren.

Da nach unserer jetzigen Kenntniss die Gährungs- und Fäulnissprocesse durch bestimmte Formen der Spross- resp. Spaltpilze bewirkt werden, so ist die Annahme berechtigt, dass das Vorhandensein freier Säure der Entwickelung und dem Leben dieser Organismen nachtheilig ist. Dass ferner nicht auf alle Pilzformen die Gegenwart freier Säure gleich schädliche Wirkung ausübt, beweist die bekannte Beobachtung, dass die Alkoholgährung auch in schwach saurer Lösung verlaufen kann und die tägliche Erfahrung zeigt, dass saure Fruchtsäfte, Essig u. s. w. beim Stehen an der Luft sich mit Schimmelvegetationen bedecken.

Meines Wissens sind bis jetzt keine Versuche darüber ausgeführt worden, ein wie hoher Säuregehalt einer, sonst für das Leben der Fermentorganismen günstigen Nährlösung,

nachtheilig werden kann; und doch dürften die hierüber in Zahlen ermittelten Verhältnisse als schätzenswerther Beitrag für die Biologie dieser Organismen betrachtet werden. Auch in anderer Hinsicht waren genauere quantitative Bestimmungen hierüber wünschenswerth. Es ist Thatsache, dass namentlich im Dickdarm des Menschen und der höheren Thiere die Fäulnissorganismen an der Zersetzung des Speisebreies einen nicht gering anzuschlagenden Antheil haben. Im Magen dagegen, unter normalen Verhältnissen, findet durchaus kein Fäulnissprocess statt. Man konnte vermuthen, dass die Ursache hiervon in der sauren Reaction des Magensaftes zu suchen ist. C. Schmidt fand den Gehalt an freier Salzsäure im Magensafte des Hundes = 0,3 pCt. M. Richet[1]) bestimmte bei einem Menschen mit Magenfistel den Gehalt an freier Salzsäure = 1,3 pro Liter und in dem mit Nahrungsmitteln vermischten Magensaft 1,7 pro Liter. Neuerdings erhielt R. Heidenhain[2]) als Mittel aus 36 Bestimmungen für das Secret des Hundes aus dem Fundus des Magens 0,52 pCt. Salzsäure. Die genauere Kenntniss des Säuregrades einer Nährlösung, bei welchem das Leben der Fäulnissorganismen unmöglich ist, dürfte demnach nur Aufklärung verschaffen, ob das Fehlen aller Fäulnissprocesse bei gesunder Magenverdauung bloss durch den Säuregehalt des Magensaftes bedingt wird.

Ich habe nun die obigen Fragen durch Versuche zu beantworten, sowie auch zu entscheiden gesucht, in wie fern die Eigenschaft der Säuren, antiseptisch zu wirken, eine allgemeine ist, oder ob sie nur bestimmten Säuren und von welchem Gehalte zukommt.

Die Säuren, mit welchen ich experimentirte, waren Mineral- und organische Säuren. Der Säuregehalt der Lösungen wurde bei Salz-, Schwefel-, Essig-, Butter- und Milchsäure durch Titriren mit normaler Barytlösung bestimmt. Der Gehalt an Phosphorsäure wurde durch Fällung mit Magnesiamixtur und Wägen des Niederschlages als pyrophos-

---

[1]) Journal de l'anatomie et de la physiologie 1879. No. 2.

[2]) Pflüger's Archiv 18, 169. 1879.

phorsaure Magnesia ermittelt. Die Lösungen von Phenol und Borsäure wurden durch Abwägung bestimmter Quantitäten der betreffenden Substanz und Auflösen in bestimmten Mengen Wassers bereitet. Die Versuche wurden immer mit gleichen Mengen, unter sonst gleichen Verhältnissen und zwar auf folgende Weise ausgeführt. In offenen Kolben von einem halben Liter Inhalt wurden je 300 Cc. einer Säurelösung in einem Falle mit 50 Grm. fein zerhacktem Ochsenpankreas, und in einem anderen mit ebensoviel feinzerhacktem Fleische versetzt.

Ich habe desshalb diese Gewebe gewählt, weil von den sämmtlichen thierischen Geweben das Pankreas die meisten Keime der Mikroorganismen enthält; ausserdem konnte hier die verdauende Wirkung des löslichen pankreatischen Fermentes zur Geltung kommen. Das Fleisch dagegen konnte als fäulnissfähiges, aber nur wenig Mikroorganismen enthaltendes Gewebe, wie es uns in der Nahrung geboten wird, angesehen werden. Die Kolben befanden sich in einem grossen Wasserbade, dessen Temperatur ununterbrochen auf 40—45° unterhalten wurde. Die Dauer eines jeden Versuches war eine Woche, nur einige Lösungen wurden noch längere Zeit digerirt. Die Flüssigkeiten wurden täglich mikroskopisch (bei einer tausendfachen Vergrösserung) untersucht. Wo von beweglichen Bacterien die Rede ist, ist stets die Eigenbewegung unabhängig vom Flüssigkeitsstrome und auch nicht die sogenannte Molecularbewegung gemeint.

Ich gehe nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche über.

Salzsäure und Pankreas.

Es waren 5 Proben mit folgendem Procentgehalt an Säure aufgestellt: 0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %.

Die Probe von 0,1 % zeigt nach 24 Stunden ziemlich lebhaft bewegliche Bacterien und einen intensiv üblen Geruch; nach 48 Stunden sind die Organismen lebhaft beweglich und die Reaction ist neutral.

Die Probe von 0,25 % zeigt nach 24 Stunden einige bewegliche Organismen, und schwachen fauligen Geruch; am

6. Tage sind die Bewegungen lebhafter, aber die Menge der Organismen hat nicht bedeutend zugenommen.

Die Proben von 0,5 %, 1,0 %, 2,0 % Gehalt an Säure haben bis zum 8. Tage keine Spuren von Fäulniss gezeigt.

Salzsäure und Fleisch.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %, 3,0 %.

Die Probe 0,1 % Gehalt an Säure zeigt nach 24 Stunden nur spärliche Coccen und Stäbchen; nach 48 Stunden sind die Organismen etwas vermehrt; am 3. Tage zeigt die Flüssigkeit schwach üblen Geruch und schwach saure Reaction.

Die Probe 0,25 % zeigt erst am 7. Tage einzelne unbewegliche Organismen; am 9. Tage starke Schimmelvegetationen.

Die Proben 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %, 3,0 % haben bis zu dem 7. Tage keine Spuren von Fäulniss gezeigt.

Schwefelsäure und Pankreas.

In diesem Falle waren die Versuche mit folgenden Concentrationen aufgestellt: 0,05 %, 0,075 %, 0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %.

Die Proben 0,05 %, 0,075 %, 0,1 % zeigen am folgendem Tage starke Fäulniss: sehr lebhaft bewegliche Organismen und intensiv fauligen Geruch, daneben neutrale Reaction.

In der Probe 0,25 % lassen sich am dritten Tage einige unbewegliche Stäbchen und Coccen nachweisen; am 5. Tage das gleiche wie vorher, nur Schimmelvegetationen sind eingetreten, welche bis zum 8. Tage zunehmen.

Die Probe 0,5 % hat bis zum 12. Tage keine Veränderungen gezeigt; erst dann sind Schimmelvegetationen eingetreten.

Die Proben 1,0 % und 2,0 % haben bis zum 12. Tage keine Fäulniss gezeigt.

Schwefelsäure und Fleisch.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %.

In der Probe 0,1 % lassen sich nach 24 Stunden unbewegliche Stäbchen und Coccen nachweisen; am 4. Tage

sind noch Bacillen eingetreten, und der Geruch ist schwach faulig; am 5. Tage einige bewegliche Stäbchen; am 6. Tage sind noch Schimmelvegetationen dazu gekommen; am achten Tage stark ausgesprochene Fäulniss.

In der Probe 0,25 % fand man am 3. Tage nur nach langem Suchen einige Bacillen und Stäbchen, am 4. Tage waren sehr reichliche Schimmelvegetationen eingetreten, die anhaltend zunahmen und am 10. Tage einen dem alten Käse ähnlichen Geruch verursachten; am 8. Tage wurden die vorhandenen Bacterien beweglich.

In der Probe 0,5 % können erst am 8. Tage Schimmelvegetationen nachgewiesen werden, aber keine Bacterien; am 10. Tage bilden einige Bacterien und Schimmelvegetationen eine Haut auf der Oberfläche; übler Geruch.

In den Proben 1,0 % und 2,0 % trat keine Fäulniss ein.

Phosphorsäure und Pankreas.
0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %.

Die Probe von 0,1 % zeigt schon nach 24 Stunden Mikroorganismen; am zweiten Tage ist starker fauliger Geruch vorhanden und die Organismen haben sich vermehrt; am meisten sind Stäbchen vorhanden, dann einige Bacillen, Coccen und Strepto-Coccen. Die Reaction ist neutral.

Die Probe 0,25 % zeigt am zweiten Tage im Ganzen nicht viel Organismen, unter denen einige bewegliche Stäbchen, Coccen und Bacillen; am 5. Tage haben sich die Bacillen etwas vermehrt. Dasgleiche bleibt bis zum 7. Tage.

Die Probe 0,5 % hat am zweiten Tage einen Geruch nach ranzigem Fett. Von Organismen sieht man nur einige Coccen und Stäbchen, am 4. Tage haben sich Schimmelvegetationen auf der Oberfläche der Flüssigkeit entwickelt. Am 7. Tage mehr Schimmelpilze und der Geruch ist fauliger.

Die Probe 1,0 % zeigt am zweiten Tage einige Strepto-Coccen und Coccen, dazu ranzigen Geruch. Am 5. Tage sind Schimmelvegetationen eingetreten, die sich mit jedem Tage vermehren.

Phosphorsäure und Fleisch.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %.

Die Probe 0,1 % zeigt am 2. Tage Bacterien, Coccen und Strepto-Coccen, am 4. Tage haben sich die Organismen vermehrt, einige unter ihnen sind beweglich, aber die meisten sind in Zoogloeamassen gruppirt; am 6. Tage sind die Bewegungen lebhafter, am 7. Tage sind zu den vorhandenen noch Schimmelvegetationen und fauliger Geruch hinzugetreten; neutrale Reaction.

Die Probe 0,25 % zeigt am 2. Tage einzelne Bacterien und Strepto-Coccen, am 6. Tage sind Schimmelvegetationen entwickelt, am 9. Tage gleicher Befund.

Die Probe 0,5 % zeigt am vierten Tage Schimmelvegetationen; am 12. haben sie sich vermehrt, von Spaltpilzen ist nichts zu sehen; fauliger Geruch.

Die Proben 1,0 % und 2,0 % sind bis zum 12. Tage unverändert geblieben.

Essigsäure und Pankreas.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %, 4,0 %.

Die Probe 0,1 % zeigt schon nach 24 Stunden stark ausgesprochene Fäulniss; die vorhandenen Mikroorganismen, Mikrobacterien und Bacillen sind lebhaft beweglich; daneben stark fauliger Geruch und neutrale Reaction.

Die Probe 0,25 % zeigt nach 24 Stunden bewegliche Stäbchen und Bacillen; am zweiten Tage den Geruch und die lebhaften Bewegungen der Organismen wie in ausgesprochener Fäulniss. Ebenfalls neutrale Reaction.

Die Probe 0,5 % zeigt nach 24 Stunden nur wenige Bacillen und bewegliche Stäbchen; am 2. Tage sind die Bewegungen lebhafter, am dritten Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 1,0 % zeigt nach 24 Stunden nur wenige unbewegliche Organismen; am 6. Tage sieht man bewegliche Stäbchen und Bacillen; am 12. Tage findet man nur abgestorbene Organismen.

Die Proben 2,0% und 4,0% sind bis zum 12. Tage unverändert geblieben.

Essigsäure und Fleisch.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt nach 24 Stunden einzelne unbewegliche Mikroorganismen: Stäbchen und Bacillen; am 4. Tage sind die vorhandenen Organismen beweglich geworden; an Zahl haben sie aber nicht zugenommen; am 10. Tage haben sich Schimmelvegetationen entwickelt.

Die Probe 0,25% verhält sich ganz gleich wie die vorige, nur mit dem Unterschiede, dass bis zum 12. Tage keine Schimmelvegetationen eingetreten sind.

Die Probe 0,5% zeigt nur am 5. Tage einige Mikroorganismen, die am 6. beweglich geworden sind, aber am 10. Tage die Bewegungen wieder verloren haben.

Die Proben 1,0% und 2,0% sind bis zum 12. Tage unverändert geblieben.

Buttersäure und Pankreas.

Concentrationen von 0,1% bis 2,0%.

Die Probe 0,1% zeigt nach 24 Stunden ausgesprochene Fäulniss; die Reaction ist neutral, übler Geruch der Lösung.

Die Probe 0,25% verhält sich nach 24 Stunden gleichwie die vorige.

Die Probe 0,5% zeigt nach 24 Stunden bewegliche Stäbchen und einzelne Bacillen. Geruch nach Buttersäure ist noch nicht verschwunden, am 2. Tage sind die Organismen vermehrt und lebhaft beweglich.

Die Probe 1,0% zeigt nach 24 Stunden die Mikroorganismen in genügender Zahl, von denen einzelne erst am 2. Tage beweglich geworden sind, am 3. Tage haben sie sich vermehrt und sind lebhaft beweglich geworden. Geruch nach Buttersäure ist noch vorhanden.

Die Probe 2,0% zeigt keine Veränderung bis zum 12. Tage.

Buttersäure und Fleisch.

0,1 % bis 2,0 %.

Die Probe 0,1% zeigt nach 24 Stunden ausgesprochene Fäulniss und neutrale Reaction.

Die Probe 0,25% zeigt nach 24 Stunden viele in Haufen zusammengeordnete Mikroorganismen. Geruch nach Buttersäure ist noch vorhanden; am 6. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,5% zeigt am 4. Tage spärliche Bacillen; am 6. Tage sind Schimmelpilze in Form von baumartigen Verzweigungen eingetreten und die Bacillen sind in der Entwickelung stehen geblieben.

Die Probe 1,0% zeigt am 4. Tage die gleichen baumartigen Verzweigungen wie in der vorigen Probe. Von Bacterien sieht man nichts. Der gleiche Zustand bleibt bis zum 10. Tage.

Die Probe 2,0% zeigt keine Veränderung bis zum 12. Tage.

Gährungsmilchsäure und Pankreas.

0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 4,0%.

Die Proben 0,1%, und 0,25% zeigen schon am folgenden Tage sehr ausgesprochene Fäulniss mit neutraler Reaction.

Die Probe 0,5% zeigt am 2. Tage nur unbewegliche Organismen; am 4. Tage sind dieselben beweglich und vermehrt; auch sind Schimmelvegetationen aufgetreten. Die Ersten, sowie die Letzten sind am 7. Tage bedeutend vermehrt.

Die Probe 1,0% zeigt am 2. Tage keine Bacterien, nur Schimmelvegetationen; am 4. Tage sehr spärliche Bacterien; am 7. Tage sind die Letzten etwas vermehrt, aber die Schimmelvegetationen vorwiegend vorhanden.

Die Probe 2,0% zeigt erst am 4. Tage einzelne Bacterien, am 7. Tage sind neben beweglichen Bacterien Schimmelvegetationen vorhanden.

In der Probe 4,0% lassen sich am 7. Tage einige

bewegliche Bacterien und wenig Schimmel nachweisen. Dasgleiche bis zum 10. Tage.

Milchsäure und Fleisch.

0,1 % bis 3,0 %.

Die Probe 0,1 % zeigt am 2. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,25 % zeigt am 2. Tage unbewegliche Stäbchen, daneben Schimmelvegetationen. Intensiver übler Geruch.

In der Probe 0,5 % lassen sich am 3. Tage Schimmelvegetationen und unbewegliche Stäbchen nachweisen; am 7. Tage sind die Schimmelvegetationen vermehrt und bilden eine dicke Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

In den Proben 1,0 %, 2,0 % lassen sich am 7. Tage Schimmelvegetationen nachweisen und einige unbewegliche Bacterien.

Die Probe 3,0 % ist bis zum 7. Tage ohne Veränderung geblieben.

Endlich wurde noch Phenol und Borsäure in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen.

Phenol und Pankreas.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %.

Die Probe 0,1 % zeigt nach 24 Stunden ausgesprochene Fäulniss: von Mikroorganismen sind Stäbchen, Strepto-Coccen und Bacillen vorhanden. Fauliger Geruch.

Die Probe 0,25 % verhält sich ganz gleich wie die vorige.

Die Probe 0,5 % zeigt am 2. Tage bewegliche Mikroorganismen: Stäbchen und Bacillen. Der charakteristische Phenolgeruch ist noch vorhanden.

In den Proben 1,0 %, 2 % keine Fäulniss und sind auch keine Mikroorganismen zu finden.

Phenol und Fleisch.

0,1 % bis 2,0 %.

Die Probe 0,1 % zeigt nach 24 Stunden Strepto-Coccen, Bacillen und bewegliche kurze Stäbchen; am zweiten Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,25 % zeigt nach 24 Stunden nur unbewegliche kurze Stäbchen, Bacillen und Strepto-Coccen; am 3. Tage sind die Stäbchen beweglich geworden; am 4. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 0,5 % zeigt am 3. Tage einige schwach bewegliche Stäbchen, dann Schimmelvegetationen; am 4. Tage ist die Zahl der Mikroorganismen vermehrt, aber bis zum 12. Tage bleibt der Zustand unverändert.

Die Proben 1,0 %, 2,0 % zeigen nichts von Mikroorganismen und keinen Fäulnissgeruch.

Borsäure und Pankreas.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %, 4,0 %.

Die Proben 0,1 %, 0,25 % zeigen nach 24 Stunden stark fauligen Geruch, der nach 48 Stunden noch intensiver wird. Die Organismen sind sehr lebhaft beweglich und in grosser Anzahl vorhanden.

Die Probe 0,5 % zeigt am nächsten Tage bewegliche Stäbchen, Coccen und einzelne Bacillen, am 3. Tage sind die Organismen in noch grösserer Menge vorhanden. Sehr ausgesprochener fauliger Geruch.

Die Probe 1,0 % zeigt am nächsten Tage einige unbewegliche Mikro-Bacterien und Coccen, am 3. Tage sind die Organismen vermehrt und lebhaft beweglich.

Die Probe 2,0 % zeigt am 3. Tage unbewegliche Organismen, die bis zum 7. Tage sich vermehrt haben und beweglich geworden sind.

Die Probe 4,0 % zeigt am 7. Tage bewegliche Organismen.

Borsäure und Fleisch.

0,1 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %.

Die Probe 0,1 % zeigt am folgenden Tage bewegliche Bacterien, Coccen, Strepto-Coccen und Bacillen, am 3. Tage ausgesprochene Fäulniss. Mikroorganismen massenhaft vorhanden und sehr lebhaft beweglich. Starker übler Geruch.

Die Probe 0,25 % und 0,5 % zeigen am folgenden Tage unbewegliche Organismen, am 3. Tage ausgesprochene Fäulniss.

Die Probe 1,0 % zeigt nach 24 Stunden unbewegliche Organismen, am 3. Tage einzelne bewegliche Stäbchen und Coccen, daneben übler Geruch.

Die Probe 2,0 % zeigt am 5. Tage einzelne bewegliche Mikrobacterien, am 4. Tage ist die Oberfläche der Flüssigkeit mit Schimmelvegetationen bedeckt.

Die Resultate dieser Versuche sind in mancher Hinsicht bemerkenswerth. Es ergiebt sich zunächst, dass schon ein relativ sehr niedriger Säuregehalt — 0,5 % — die Fäulniss vollkommen zu verhindern im Stande ist. So verhalten sich die Mineralsäuren und von den organischen Säuren die Essig-, schon weniger die Buttersäure. Die Milchsäure steht in ihrer antiseptischen Wirkung bedeutend hinter den obigen Säuren zurück, ebenso die Borsäure. Die letztere aber röthet Lakmus nicht. Wie der Versuch mit 4 % Borsäure mit Pankreas zeigt, wurde auch dadurch die Fäulniss nicht gänzlich verhindert. Das Phenol, obgleich in seiner Fäulniss hemmenden Wirkung ein wenig schwächer als die Mineralsäuren, zeigt doch bei einem Gehalte von 0,5 % ausgesprochen antiseptische Eigenschaften. Ausnahmslos stellte sich die Fäulniss früher ein in denjenigen Säurelösungen, wo Pankreas, als in denen, wo Fleisch zugesetzt wurde.

Interessant ist der Unterschied in dem Verhalten der Spalt- und Schimmelpilze gegenüber den Säuren. In 0,5 % Schwefelsäure, 1,0 % Phosphorsäure, 2,0 % ja sogar 4,0 % Milchsäure, in denen keine Bacterien zu sehen waren, stellten sich Schimmelvegetationen ein.

Ist nun der Säuregehalt des Magensaftes hinreichend genug, um dadurch allein das Ausbleiben aller Fäulnissprocesse bei gesunder Magenverdauung zu erklären? Wenn wir uns an die letzten Bestimmungen Heidenhain's für den Fundus des Magens mit 0,52 % freie HCl halten wollten, so wäre die Frage unbedingt mit „Ja“ zu beantworten. Aus meinen Versuchen mit Fleisch und Pankreas ergiebt sich, dass diese Gewebe in 0,25 % Salzsäure tagelang der Fäulniss widerstehen können. Im Mittel aus den Bestimmungen C. Schmidt's, Rabuteau's und Richet's würde

der Gehalt an freier Salzsäure im Magensafte ebenfalls 0,25 % betragen. Ich glaube jedoch hervorheben zu müssen, dass namentlich bei Menschen, wo der Säuregehalt geringer, als beim Hunde ist, für das Ausbleiben der Fäulniss bei normaler Magenverdauung auch noch andere Momente von Einfluss sind; so namentlich der Umstand, dass die Säure des Magensaftes immer wieder neu nachgebildet wird, wodurch nicht allein die Alkalinität des Speisebreies neutralisirt wird, sondern derselbe auch stets sauer bleibt. In meinen Versuchen, wo in 0,1 % und auch in 0,25 % Säurelösung Fäulniss eingetreten ist, fand ich die Reaction nicht mehr sauer, sondern neutral.

Fäulnisswidrig wirkt ferner die peristaltische Bewegung, wodurch eben der Speisebrei in allen seinen Theilen mit der Magenschleimhaut in Berührung kommt und mit Säure benetzt wird. Schliesslich muss die Entfernung des Mageninhaltes, sei es durch Resorption oder Entleerung in den Dünndarm, auch als eine von den mitwirkenden Ursachen für das Ausbleiben der Fäulniss im Magen angesehen werden.

Alle diese Thatsachen zusammengehalten geben uns genügende Erklärung, weshalb bei gesunder Verdauung im Magen keine Fäulniss stattfindet. — Andererseits ist es allgemein bekannt, dass der Magen bei theilweiser oder gänzlich unterdrückter Secretion des Saftes, sowie aus verschiedenen anderen pathologischen Gründen zum Sitz sogar intensiver Fäulnissprocesse werden kann.

Die mit verdünnten Salzsäurelösungen erhaltenen Resultate berechtigen zu der Annahme, dass auch die Lösungen saurer Salze schon in verdünnter Lösung antiseptisch wirken werden.[1]) Auch lässt sich hoffen, dass die fäulnisswidrige Eigenschaft der Säuren genauer gekannt in praktischer Hinsicht und namentlich für die Chirurgie von Nutzen sein wird

Nencki's Laboratorium in Bern.

---

[1]) Nach einer Publication von Dr. G. Glaser in Bern (Beitrag zur Kenntniss der antiseptischen Substanzen im Correspondenzblatt für schweizerische Aerzte 1878) hat die essigsaure Thonerde ganz die gleichen antiseptischen Eigenschaften und in gleicher Verdünnung, wie die Essigsäure.

Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Pyrogallussäure;

von

Dr. V. Bovet.[1]

Bei Besprechung der Fäulniss in geschlossenen Gefässen erklärt Pasteur[2]) die Erscheinungen, welche durch organisirte Fermente hervorgebracht werden, folgendermaassen:

Unter den günstigsten Verhältnissen vergehen mindestens 24 Stunden, bis die Erscheinung durch äussere Zeichen angedeutet wird. Während dieser Periode vollzieht sich innerlich eine Bewegung, deren Zweck es ist, allen in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff zu verzehren und durch Kohlensäure zu ersetzen. Das gänzliche Verschwinden des Sauerstoffs, sobald die Flüssigkeit neutral oder leicht alkalisch ist, wird der Entwicklung der kleinsten Infusorien zugeschrieben, namentlich dem Monas crepusculum und dem Bacterium Termo. Sobald der Sauerstoff aufgezehrt ist, sterben sie und fallen als Niederschlag zu Boden. Sehr häufig, wenn der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff verzehrt ist, fangen die Fibrionenfermente, welche des Sauerstoffs zu ihrem Leben nicht bedürfen, sich zu zeigen an, und die Fäulniss wird deutlich.

Ferner erwähnt Pasteur, indem er von der Fäulniss in offenen Gefässen spricht, dass auf der Oberfläche der Flüssigkeit zuerst eine Schicht entsteht, aus Bacterien gebildet, welche ebenfalls den Zweck haben, den Sauerstoff der Luft zu verzehren, und zu verhindern, dass derselbe in die unteren Schichten der Flüssigkeit eindringe. Die faulende Flüssigkeit wird also der Sitz zweier, deutlich von einander verschiedener Vorgänge, welche in directer Beziehung zu der physiologischen Thätigkeit der zwei Arten darin sich ernährender organisirter Wesen stehen.

Einestheils bewirken die Vibrionen, welche ohne die

---

1) Vom Verf. zur Veröffentlichung mitgetheilt aus dem „Lyon médical, Janvier 1879.“

2) Pasteur, Compt. rend. **56**, 1189.

Mitwirkung von Sauerstoff leben, im Innern der Flüssigkeit Fermentationsvorgänge, d. h. sie zerlegen die stickstoffhaltige Substanz in einfachere, aber noch complexe Producte. Andererseits verbrennen die Bacterien (oder Mucedineen) diese Producte und führen sie in die einfachsten Verbindungen: Wasser, Ammoniak und Kohlensäure über.

Die Untersuchungen von Nencki[1]) und Kauffmann haben bewiesen, dass in der That (und ich habe mich selbst oft genug davon überzeugen können) in den ersten Perioden der Zersetzung durch Fäulniss bei Luftzutritt ein deutlicher Unterschied zwischen den obersten Schichten der Flüssigkeit besteht, wo die Microbacterien und Bacillen sich befinden und den tieferen Schichten, wo hauptsächlich die Coccen als Diplococcen und Ketten sich vorfinden. Später (nach 8—10 Tagen bei 40° und viel später bei gewöhnlicher Temperatur) bricht die Kruste, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gebildet hat, und fällt zu Boden, so dass in den späteren Stadien der Fäulniss man in allen Schichten Coccen und Bacillen vorfindet.

Es ist sicher, dass der Anfang der Fäulniss sich durch das Verschwinden des in der Flüssigkeit enthaltenen Sauerstoffs anzeigt.

Man kann sich leicht von den reducirenden Eigenschaften der organisirten Fermente überzeugen, wie es auch Hoppe-Seyler[2]) gezeigt hat, indem man Blut faulen lässt; das Oxyhämoglobin verwandelt sich sofort in Hämoglobin.

Die Arbeiten von Jeanneret[3]) haben gezeigt, dass die Bacterien Anaërobien sind, d. h. sie bewirken die Zersetzung der albuminoiden Stoffe in Flüssigkeiten bei vollkommenem Luftabschluss; bei Luftzutritt geht der Process allerdings bedeutend rascher vor sich.

---

[1]) Nencki, über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses. Bern 1876.

[2]) Hoppe-Seyler, Weitere Mittheilungen über d. Eigenschaften des Blutfarbstoffes. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Strassburg.

[3]) Jeanneret, Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Fermente bei Luftabschluss. Bern 1877.

Um die Oxydationserscheinungen bei Ausschluss des atmosphärischen Sauerstoffs zu erklären, nimmt Nencki an, gestützt auf seine Erfahrungen (Zersetzung des Albumins durch schmelzendes Kali), dass die Fermente in der faulenden Flüssigkeit in diesem Falle das Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl zersetzen, wodurch der nascirende Wasserstoff die Reductionen, das Hydroxyl aber die Oxydationen bewirkt. Nencki bezeichnet diejenigen Formen der Bacterien, welche ohne Sauerstoff leben können, nicht gemäss ihres negativen Merkmales, als Anaërobien, sondern als Hydrobien. Folgende Gleichung veranschaulicht diese Zersetzung des Wassers: $H_2O = H + OH$, oder wenn man diese Zersetzung an zwei Molekülen Wasser sich vollziehen lässt, $2 (H_2O) = H_2 + H_2 O_2$. Das so entstandene Wasserstoffsuperoxyd würde dann in H_2O und O zerfallen.

Die organisirten Fermente brauchen also zu den Oxydationen des Sauerstoffs, den sie theils der Luft, theils dem Wasser, indem sie es zersetzen, entziehen.

Wäre es daher nicht geboten, solchen Substanzen, welche dieses Gas absorbiren, die antiseptischen Eigenschaften zuzuschreiben, welche man bisher den oxydirenden Körpern zugeschrieben hat; mit anderen Worten: sollte man nicht annehmen, dass die den Sauerstoff begierig absorbirenden Substanzen, die Vibrionen so zu sagen durch Asphyxie tödten, indem sie ihnen die Mittel entziehen, organische Substanzen zu oxydiren?

Diese Frage veranlasste mich zu der nachfolgenden Untersuchung.

Das Pyrogallol gehört zu den sehr leicht verbrennbaren, Sauerstoff anziehenden Substanzen. Die Oxydation des Pyrogallols vollzieht sich in alkalischer Lösung viel zu rasch, um erwarten zu können, dass es in einer faulenden Flüssigkeit für längere Zeit seine sauerstoffanziehenden Eigenschaften bewahren werde. Nicht so aber in rein wässriger Lösung. Ich habe daher zu meinen Versuchen nur Lösungen von Pyrogallol in reinem Wasser benutzt.

Jüdell[1]), Personne[2]), Baumann und Herter[3]) haben seine physiologischen Eigenschaften geprüft. Vom Darme aus resorbirt, können 2—4 Grm. einen Hund tödten, 0,1 Grm. einen Frosch.

Personne, welcher das Pyrogallol mit Phosphor vergleicht, schreibt die giftigen Wirkungen dieser Substanz dem Umstande zu, dass sie Sauerstoff dem Blute entzieht, während die anderen Beobachter, auf Grund der von ihnen an Hunden und Fröschen gemachten Erfahrungen, die tödtliche Wirkung der Bildung von Thrombose zuschreiben.

Das dem Organismus zugeführte Pyrogallol erscheint als solches zum Theil unverändert, zum anderen Theil als ätherschwefelsaures Salz im Harne wieder[4]); ebenso kann man sein Vorkommen im Blut und in der Galle nachweisen.

So viel ich weiss, sind bis heute Untersuchungen über die antiseptischen Eigenschaften dieser Substanz nicht gemacht worden.[5])

Das Pankreas enthält grosse Mengen von Vibrionenkeimen, wovon ich mich selbst überzeugt habe, indem ich Theile dieser Drüse (einem 5 Minuten vorher geschlachteten Ochsen entnommen) unter das Mikroskop brachte. Unter allen thierischen Substanzen ist sicherlich das Pankreas diejenige, welche am schnellsten in Fäulniss übergeht, da sich auch in ihr eine grosse Menge von Bacterien der verschiedensten Formen entwickelt. Ich habe also das Ochsenpankreas zu meinen Versuchen entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 35—40° benutzt, welche Temperatur dem Leben der organisirten Fermente sehr günstig ist.

Meine Versuche sind folgende:

---

1) Med.-chem. Untersuchungen, Tübingen 1868, Heft 3.

2) Personne, Compt. rend. **69**, 749.

3) Baumann u. Herter, über die Synthese von ätherschwefelsauren und das Verhalten aromatischer Substanzen im Thierkörper. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Strassburg 1877.

4) Claude-Bernard, Leçons sur les propriétés physiologiques des liquides de l'organisme, Bd. **2**, 144. 1859.

5) Vergl. Note auf S. 455.

I. Versuche mit frischem Pankreas.

Verhindert das Pyrogallol die Entwicklung der Vibrionenkeime und bei welcher Concentration?

Versuch No. 1.

Frisches Ochsenpankreas wird mit 3 % Pyrogalluslösung vermischt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich nach vier Tagen oder später weder Geruch noch Gasentwicklung; unter dem Mikroskop entdeckt man keine Bacterien.

Versuch No. 2.

Pankreas in 2 % Pyrogallussäurelösung zeigt bei gewöhnlicher Temperatur, einige Tage später untersucht, weder Gasentwicklung noch Geruch; unter dem Mikroskop keine lebenden Bacterien. Diese Lösung wurde aufbewahrt und von Zeit zu Zeit untersucht; niemals zeigte sie Geruch oder konnte man unter dem Mikroskop Vibrionen entdecken. Seitdem ist mehr wie ein Jahr vergangen, die Lösung ist immer im gleichen Zustande, nur ist die Farbe etwas dunkler geworden.

Versuch No. 3.

24 Stunden vor dem Versuche dem Thiere entnommenes Pankreas wird in die beiden folgenden Lösungen gethan und bei 40° auf dem Wasserbade erhalten.

2 % Pyrogalluslösung.	1 % Pyrogalluslösung.
2 Tage später. Unter dem Mikroskop keine Bacterien, kein Geruch.	Einige wenige Bacterien, die man nur bei sorgfältigem Suchen entdeckt.
3 Tage später. Dasselbe.	Dasselbe.
5 Tage später. Keine lebenden Bacterien, kein Geruch, die Flüssigkeit ist klar und zeigt keine Gasentwicklung.	Kein Geruch, unter dem Mikroskop einige Coccen.
6 Tage später. Dasselbe.	Dasselbe.

2 % Pyrogalluslösung.	1 % Pyrogalluslösung.
20 Tage später. Kein Geruch, die Flüssigkeit ist klar, obgleich ein wenig dunkler; unter dem Mikroskop absolut keine Bacterien, weder lebende, noch todte.	Kein Geruch, die Flüssigkeit ist klar und ohne Gasentwicklung; unter dem Mikroskop kein Bacillus, aber hin und wieder ein einzelner Coccus.

Versuch No. 4.

Drei offene Gefässe werden in's Wasserbad gestellt. Im ersten ist destillirtes Wasser, im zweiten eine $2^1/_2$proc. Phenollösung, im dritten eine $2^1/_2$proc. Pyrogalluslösung. Den drei Lösungen fügt man eine bestimmte Menge frisches Ochsenpankreas zu. Am folgenden Tage enthält das erste Gefäss Bacterien; drei Tage später enthält es deren eine grosse Menge; in der Flüssigkeit der beiden anderen Gefässe sind keine zu entdecken.

Versuch No. 5.

Man bringt Pankreas, welches einem vor 5 Minuten geschlachteten Ochsen entnommen ist, in eine $^1/_2$proc. Pyrogalluslösung. Des Vergleiches halber bringt man davon auch in destillirtes Wasser und erhält die beiden Flüssigkeiten bei 35°. Zwei Tage später sind in der ersten Flüssigkeit nur ganz wenige Coccen zu sehen und wenige lebende Bacillen, während das zweite eine grosse Anzahl Vibrionen enthält und viel stärkeren Geruch verbreitet.

Versuch No. 6.

Frisches Ochsenpankreas wird in den folgenden Lösungen in's Wasserbad gestellt:

$^1/_2$proc. Pyrogalluslösung.	Destillirtes Wasser.
2. Tag. Fast keine Vibrionen.	Einige Bacterien.
3. Tag. Einige Coccen und einige lebende Bacillen.	Lebende Bacterien der verschiedensten Formen und in grösserer Anzahl.

½ proc. Pyrogalluslösung.	Destillirtes Wasser.
4. Tag. Die Vibrionen sind viel weniger zahlreich, als in der anderen Flüssigkeit.	Viele Bacterien, die Bacillen sind sehr lebhaft.

II. Versuche mit schon riechendem, mehrere Tage altem Pankreas.

Versuch No. 7.

2 Tage altes und schon riechendes Pankreas wird in offenen Gefässen in's Wasserbad bei 35° gesetzt in den folgenden Flüssigkeiten.

½ proc. Pyrogalluslösung.	Destillirtes Wasser.
2. Tag. Lebende Bacterien.	Lebende Bacterien.
3. Tag. Ebenso; die Mikroorganismen scheinen weniger zahlreich zu sein, als in der anderen Flüssigkeit.	Bacterien verschiedenster Formen in grösserer Zahl als am Tage vorher, alle sind lebend.
4. Tag. Ebenso wie am Tage vorher.	Bacterien in grosser Zahl.
5. Tag. Die Bacterien sind weniger zahlreich, die Bacillen erscheinen weniger lebhaft, als in der anderen Flüssigkeit.	Viele Bacterien, die Bacillen sind sehr lebhaft.

Da das Pyrogallol einigen Einfluss auf die Entwicklung der Bacterien zu haben schien, ohne sie absolut tödten zu können, so machte ich gleichzeitig die folgenden vier Versuche, um die nöthige Dosis zu bestimmen, welche die Organismen zu tödten im Stande ist.

Mehrere Tage altes Pankreas, schon faulend und von starkem Geruch, voll von Bacterien der verschiedensten Formen und hauptsächlich von lebhaften, nach allen Richtungen hin sich bewegenden Bacillen, wurde während vier Tagen in den folgenden Lösungen bei 35° im Wasserbade erhalten.

	5 proc. Pyrogalluslösung.	3 proc. Pyrogalluslösung.	2 proc. Pyrogalluslösung.	1 proc. Pyrogalluslösung.
2. Tag.	Kein Geruch.	Kein Geruch.	Wenig Geruch.	Geruch.
3. Tag.	Kein Geruch.	Kein Geruch.	Kaum merkbarer Geruch.	Sehr wenig Geruch.
8. Tag.	Kein Geruch, wenig lebende Bacterien.	Kein Geruch, keine lebenden Bacterien.	Kein Geruch, keine lebenden Bacterien.	Ein wenig Geruch, einige lebende Bacterien.
9. Tag.	Ebenso.	Ebenso.	Ebenso.	Ebenso.

11. Tag. Beim Ausschütteln des Inhalts der vier Gefässe kann man nur bei der 1 proc. Pyrogalluslösung Geruch wahrnehmen, und ist derselbe noch sehr schwach, verglichen mit dem, den dasselbe Pankreas in destillirtem Wasser verbreitet.

III. Versuche mit Flüssigkeiten, in welchen thierische faulende Substanzen enthalten waren.

Versuch No. 9.

Eine gewisse Menge Pankreas wurde in destillirtes Wasser gebracht und bei 35° erhalten. Sobald sich darin eine grosse Menge Vibrionen entwickelt hatte, wurde die Flüssigkeit in zwei Hälften getheilt. Dem ersteren fügte ich das gleiche Volum einer 1 proc. Pyrogalluslösung zu, der anderen die gleiche Menge destillirtes Wasser. 2 Tage später bemerkt man in der mit Wasser versetzten Flüssigkeit eine viel grössere Menge Mikroorganismen als in der, welcher Pyrogallol zugesetzt wurde. Am 4. Tage ist der Unterschied noch viel merklicher, aber die Bacterien verschwinden nicht vollständig in dieser Substanz, weil die Lösung zu verdünnt war.

Versuch No. 10.

In einer Flüssigkeit, in welcher acht Tage lang Ochsenfleisch und Pankreas sich befand, sieht man eine ungeheure Anzahl Bacterien sich bewegen.

Weil ich hauptsächlich in den oberen Schichten den sich charakteristisch bewegenden Bacillus subtilis sah, so habe ich davon für die künftigen Versuche genommen. Alle Bacillen sind in Bewegung und bei tausendfacher Vergrösserung sieht man etwa 150 unter dem mikroskopischen Gesichtsfelde. Nachdem ich in zwei Gefässe die gleiche Menge dieser Flüssigkeit (100 Grm.) gebracht habe, füge ich der ersten 30 Grm. einer 10 % Pyrogalluslösung zu und der zweiten 30 Grm. destillirten Wassers. 5 Stunden später, unter dem Mikroskop untersucht, zeigt die erste Flüssigkeit nicht einen lebenden Mikroorganismus, alle Bacillen sind unbeweglich, während im Gegentheil in der zweiten sich nichts verändert hat; alle Vibrionen leben. Vier Tage später sind die Bacillen in der mit Pyrogallol versetzten Flüssigkeit als Detritus zu Boden gesunken und haben sich mit einer Schicht einer bräunlichen, humusartigen Masse umgeben, wie sie sich gewöhnlich auf Körpern, die in einer Pyrogalluslösung sich befinden, ablagert. Kein Vibrion zeigt eigene Bewegungen. In der zweiten Flüssigkeit sind die Bacterien lebend, die Bacillen zeigen alle die ihnen charakteristischen Bewegungen.

Versuch No. 11.

In einer Flüssigkeit, in der mehrere Tage Pankreas sich befunden hat, finden sich Bacterien von verschiedener Form, in grosser Anzahl, während sich gleichzeitig ein widerlicher Geruch entwickelt. Ich fügte zu 100 Grm. dieser Flüssigkeit 100 Grm. 5 % Pyrogallussäure zu. Am folgenden Tage ist der Geruch fast gänzlich verschwunden; drei Tage später ist keine Spur von Geruch wahrnehmbar, und alle Bacterien sind todt.

IV. Directe Versuche mit Bacterien.

Ich kam auf den Gedanken, direct unter dem Mikroskop die Wirkung der Pyrogallussäure auf die Bacterien zu beobachten.

Versuch No. 12.

Ich nahm für diese Beobachtungen von derselben Flüssigkeit, die zum Versuch Nr. 10 gedient hatte. Bacillen sind in grosser Anzahl darin enthalten, schöner und lebhafter, als ich sie nur jemals Gelegenheit hatte zu beobachten. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit ist unter ein Mikroskop mit tausendfacher Vergrösserung gebracht. Während ich beobachte füge ich mit einem Glasstäbchen einen Tropfen 10 % Pyrogalluslösung zu. Es vollzieht sich augenblicklich in dem Gesichtsfelde eine grosse Bewegung, verursacht durch die Vermischung der beiden Flüssigkeiten. Sobald die Bewegung sich gelegt hat ist es leicht zu erkennen, dass alle Bacillen unbeweglich sind.

Dieser Versuch mehrere Male wiederholt hatte stets denselben Erfolg.

Ebenso wurde mit einem Tropfen 5 % Pyrogallussäure verfahren; da der Tropfen der der Flüssigkeit zugeführten Lösung etwas stärker war als der Tropfen der auf dem Objectträger sich befindlichen faulenden Flüssigkeit, so folgt daraus, dass die Mikroorganismen sich also in einer ungefähr 3 % Pyrogalluslösung befanden. Die Bacterien hörten eine Minute später auf sich zu bewegen. Dieser Versuch wurde oft nacheinander wiederholt, immer mit demselben Erfolge. Eine weniger starke Lösung bewirkte augenblicklich, dass sich die Bacillen zu bewegen aufhörten. Um mich sicher zu überzeugen, dass es das Pyrogallol sei und nicht der Einfluss einer kälteren Flüssigkeit oder die Verdünnung der die Vibrionen enthaltenden Flüssigkeit, welches diese Wirkung ausübte, machte ich dieselben Versuche indem ich statt der Pyrogallollösung einen Tropfen destillirten Wassers hinzufügte; die Bacillen hörten nicht einen Augenblick auf sich zu bewegen.

Es war nöthig sich zu überzeugen, ob die auf die Bacterien hervorgerufene Einwirkung dauernd sei, oder ob diese einige Minuten später auf's Neue anfangen würden sich zu beleben. Ich beobachtete während 30 Minuten unter dem Mikroskop ein Präparat, in welchem die Bacillen durch 5 % Pyrogalluslösung unbeweglich gemacht worden waren. Sie blieben unbeweglich, obgleich das Präparat nicht eingetrocknet war. Es ist also sicher, dass diese Organismen, sobald sie in eine 3 proc. Pyrogalluslösung kommen, augenblicklich getödtet werden.

V. Einfluss des Pyrogallols auf die Alkoholgährung.

Es war nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob diese Substanz, welche die Fäulnissvibrionen tödtet, auch die Entwickelung der alkoholischen Hefe verhindern würde.[1])

Versuch No. 13.

5 Grm. Traubenzucker werden zur einen Hälfte in 1 % Pyrogalluslösung, zur andern Hälfte in 100 Grm. destillirten Wassers aufgelöst. In jedes Gefäss bringt man 1 Grm. Bierhefe; die beiden Gefässe bleiben offen stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Pyrogalluslösung.	Gefäss mit Wasser.
1 Tag später. Die Flüssigkeit ist klar, keine Gasentwickelung, kein Geruch nach alkoholischer Gährung.	Gasentwicklung, die Flüssigkeit ist trübe und verbreitet einen Geruch nach Alkohol.

---

[1]) Wir haben vor 4 Jahren (dies. Journ. [2] **12**, 151) bei Gelegenheit unserer Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure auch den Einfluss von Pyrogallussäure auf die alkoholische Gährung geprüft, und dieselbe in $^3/_{10}$ procentiger Lösung ohne Erfolg angewandt. Erwägt man, dass die Salicylsäure in $^1/_{20}$ procentiger Lösung die Gährung, selbst bei Anwesenheit ihrer 30fachen Hefenmenge zu verhindern im Stande ist, so gelangt man zu dem Resultate, dass die gährungshemmenden Wirkungen des Pyrogallols, verglichen mit denen der Salicylsäure, gering sind.

H. Kolbe und E. v. Meyer.

Pyrogalluslösung.	Gefäss mit Wasser.
2 Tage später. Ebenso.	Ebenso.
3. Tag. Die Flüssigkeit ist noch immer durchaus klar und ohne Gasentwickelung.	Die Gasentwickelung ist fast zu Ende, der Alkoholgeruch sehr deutlich.
20 Tage später. Die Flüssigkeit ist dunkler geworden, wie alle Pyrogalluslösungen; aber sie ist klar geblieben. Kein Geruch und ihre Oberfläche ist nicht mit Schimmel bedeckt.	Die Flüssigkeit ist trübe und hat ziemlich starken fauligen Geruch. Auf ihrer Oberfläche hat sich eine dicke Schicht Schimmel gebildet.

Derselbe Versuch zum zweiten Male mit 1 proc. sechs Wochen alter Lösung angestellt, hatte als Resultat eine weniger starke und um einen Tag verzögerte Gährung in der Flüssigkeit, welche das Pyrogallol enthielt.

Andre Versuche liessen mich wahrnehmen, dass 1proc. selbst frische Lösung nicht nothwendig die Gährung des Traubenzuckers verhinderte; dagegen sah ich niemals dieselbe sich in 2 % Pyrogalluslösung vollziehen. Folgenden Versuch habe ich darüber angestellt.

Versuch No. 14.

10 Grm. Traubenzucker, 300 Grm. 2% Pyrogalluslösung, 2 Grm. Hefe.	10 Grm. Traubenzucker, 300 Grm. dest. Wasser, 2 Grm. Hefe.
1 Tag später Flüssigkeit klar, kein Gas.	Die Flüssigkeit ist trüb und entwickelt Gas.
2 Tage später. Ebenso, kein Geruch.	Ebenso, alkoholischer Geruch.
3 Tage später. Ebenso.	Deutlich Alhoholgeruch.
4 Tage später. Ebenso.	Die Gasentwickelung hat aufgehört.
5 Tage später. Kein Schimmel.	Es bilden sich Schimmelpilze auf der Oberfläche.
6 Tage später. Kein Alkohol bei der Destillation.	Alkohol lässt sich bei der Destillation nachweisen.

VI. Verhindert Pyrogallol die Bildung von Schimmel?

Vorweg will ich bemerken, dass sich niemals Organismen auf der Oberfläche von Zuckerlösung mit Pyrogallol zeigten, während dies stets bei denen ohne Pyrogallol der Fall war. Oefters versuchte ich diese Schimmelkruste auf die Oberfläche einer Pyrogalluslösung zu bringen und jedesmal verschwand sie nach 2 oder 3 Tagen, nachdem sie sich anfangs gelb, später braun färbte. Dasselbe geschieht mit Schimmel, der sich auf mit Wasser übergossenem Brot gebildet hat, sobald man diesem Wasser etwas Pyrogallol hinzufügt. Ich will beiläufig noch bemerken, dass man Milch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dass sie gerinnt oder Geruch verbreitet, erhalten kann, wenn man etwas von dieser Substanz hinzufügt.

Ich machte auch einige Versuche um zu bestimmen, ob das Pyrogallol die Zersetzung des Harns verhindern könnte.

Versuch No. 15.

Reiner frischer Harn.	Derselbe Harn, dem man 1% Pyrogallol zufügt.	Derselbe Harn, dem man 2% Pyrogallol zufügt.
2 Tage später.		
Der Harn fängt an sich zu trüben und verbreitet etwas Geruch.	Der Harn ist etwas dunkler geworden, aber er bleibt durchaus klar.	Dunkler, ohne jeden Geruch.
3 Tage später.		
Mehr Trübung und stärkerer Geruch.	Ebenso, kein Geruch.	Der Harn ist klar, kein Geruch.
15 Tage später.		
Es hat sich ein Bodensatz gebildet, welcher einen starken Geruch nach Ammoniak verbreitet.	Leichtes Wölkchen auf der Oberfläche, kein Geruch, im übrigen ist die Flüssigkeit klar.	Kein Bodensatz, kein Häutchen auf der Oberfläche, die Flüssigkeit durchaus klar und durchsichtig, kein Geruch.

Reiner frischer Harn.	Derselbe Harn, dem man 2 % Pyrogallol zufügt.
20 Tage später.	
Unter dem Mikroskop lassen sich kleine Vibrionen der verschiedensten Formen constatiren; alkalische Reaction.	Keine Vibrionen unter dem Mikroskop. Saure Reaction.

Aus diesen Versuchen können die folgenden Schlüsse gezogen werden:

1) Das Pyrogallol verhindert die Zersetzung der thierischen Gewebe. Diese, in eine Lösung dieser Substanz getaucht, können monatelang darin bleiben, ohne dass sich darin Mikroorganismen oder Geruch entwickelt. Dazu bedarf es einer 1—1 $^1/_2$ proc. Lösung.

2) Das Pyrogallol mit einer in Zersetzung sich befindenden, schon stark riechenden und mit Bacterien erfüllten Substanz in Berührung gebracht, benimmt ihm seinen Geruch und tödtet die Bacterien in kurzer Zeit. Um diesen Erfolg sicher zu erzielen, bedarf es einer mindestens 2—2 $^1/_2$ % Lösung von Pyrogallussäure.

3) Man kann unter dem Mikroskop die Einwirkung des Pyrogallols auf den Bacillus subtilis beobachten, welcher sofort aufhört sich zu bewegen, sobald er in Berührung mit einer 3 % Lösung kommt.

4) Die Pyrogallussäure verhindert die Alkoholgährung. In Gegenwart von alkoholischer Hefe spaltet sich der Traubenzucker nicht, sobald er in eine 2 % Pyrogalluslösung getaucht wird.

5) Das Pyrogallol verhindert die Schimmelbildung. — Die oben beschriebenen Versuche bestätigen, (wenigstens was das Pyrogallol betrifft) meine theoretischen Voraussetzungen. Es ist eine sehr sauerstoffgierige Substanz, welche zweifellos antiseptische Eigenschaften besitzt.

Man könnte sich indessen noch fragen, ob das Pyrogallol diese antiseptischen Eigenschaften seiner Neigung, Sauerstoff zu absorbiren, verdankt, oder ob vielleicht die fäulnisswidrige Wirkung eine allgemeine Eigenschaft aller aromatischen

Phenole wäre, wie des Phenols par excellence. Diese Frage ist noch nicht spruchreif. Nachdem ich diese Resultate, die, wie ich glaube, nicht ohne theoretisches Interesse sind, erhalten habe, lag die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, dieselben praktisch zu verwerthen; mit andern Worten, ob nicht das Pyrogallol (als antiseptisches Mittel) in die Therapie eingeführt werden könnte. Die toxischen Eigenschaften dieser Substanz hätten einige Furcht einflössen können, Versuche an Kranken damit anzustellen, wenn ich nicht gewusst hätte, dass das Pyrogallol nicht durch das Zellengewebe der Cutis absorbirt werde [1]) und wie geringe Mengen der Substanz nöthig sind, um die Desinfection zu verhindern. Ausserdem haben die oben angeführten Versuche anderer Autoren gezeigt, dass man in das Blut eines Hundes eine Dosis von 0,5 Grm. Pyrogallol in verdünnter Lösung spritzen konnte, ohne dass der Tod erfolgt wäre. Icb habe also einige Versuche an Kranken angestellt, ohne jedoch grosses Gewicht darauf zu legen, da der Zweck dieser Arbeit mehr ein theoretischer, als ein praktischer war. Die folgenden Beispiele mögen genügen:

Versuch No. 16.

Bei einem jungen Mädchen mit Ozaena behaftet, floss aus der Nase ein sehr übelriechender Eiter. Unter dem Mikroskop bemerkte man darin Diplococcen und Mikrococcen. Es wurden vermittelst des Irrigators mehrere Male am Tage Waschungen mit $2\,^0/_0$ Pyrogalluslösung vorgenommen. Zwei Tage später hatte sich die Absonderung bedeutend vermindert, und der Geruch war weniger sark. Vier Tage später war der Geruch ganz verschwunden, die Nase, deren Schleimhaut eine dunkelerdige Farbe angenommen hatte, war fast trocken.

Ich wendete ebenfalls Gurgelwasser von $1—2\,^0/_0$ Lösung bei einem Kranken an, der an alcerirendem Krebs der Zunge litt und der einen üblen Geruch verbreitete. Ob-

---

[1]) Husemann, Pflanzenstoffe, Berlin 1871.

gleich ich glaube, dass sich diese Unannehmlichkeit durch mein Medicament wesentlich vermindert hat, kann ich diesem Versuch, der nur wenige Tage dauerte, doch keine grosse Wichtigkeit beilegen, da der Kranke später operirt wurde.

Versuch No. 17.

Ich verdanke der Freundlichkeit des Herrn Professor Kocher die Ausführung eines Versuches, wobei das Phenol vollständig durch das Pyrogallol ersetzt wurde, sowohl während der Operation, als auch für die Verbände. Es handelte sich um eine ziemlich bedeutende Rückenwunde; dieselbe wurde gereinigt und genäht. Man konnte bemerken, dass das abfliessende Blut augenblicklich venös wurde unter dem Einfluss des mit dem Stäubungsapparat zugeführten Strahles von Pyrogallussäure.

Die Wunde schloss sich sogleich und der Lauf der Heilung war so günstig wie man es bei Anwendung von Phenol nur hätte verlangen können.

Ungeachtet dieser zufriedenstellenden Resultate kann ich das Pyrogallol nicht zu solchen Operationen empfehlen, zu denen eine grosse Anzahl Instrumente erforderlich sind; da unter dem Einfluss dieser Substanz das Stahl schwarz wird, und die auf den Instrumenten sich absetzende Schicht die Hände schwarz färbt. Man kann diese Flecke durch Reiben mit einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsauren Salzen entfernen und den Instrumenten ihre natürliche Farbe wiedergeben, indem man sie in einer concentrirten Sodalösung wäscht. Andererseits muss man aber um gerecht zu sein, bemerken, dass das Pyrogallol selbst in sehr conc. Lösungen, obgleich es ein wenig die Haut färbt, dieselbe doch niemals angreift und dass es niemals das unangenehme Jucken verursacht, wie die Carbolsäure. Ein anderer Vortheil besteht noch darin, dass das Pyrogallol durchaus ohne Geruch ist.

Da das Pyrogallol die Zersetzung des Harns verhindert und ihn sauer erhält, so ist wohl hauptsächlich bei den Krankheiten der Harnblase diese Substanz berufen, von

Nutzen zu sein, indem sie sowohl antiseptisch, als adstringirend wirkt.

Da man allgemein annimmt, dass die Blase nicht absorbirt[1]), hat man keinen Einfluss des Pyrogallols auf den übrigen Organismus zu befürchten und man kann Waschungen der Blase mit $2^1/_2$—$3^0/_0$ Lösungen vornehmen, wie es auch Herr Professor Müller in der gynäkologischen Abtheilung unserer Gebäranstalt angeordnet hat.

Die Thatsache, dass das Pyrogallol augenblicklich den putriden Flüssigkeiten den Geruch benimmt, lässt mich annehmen, dass seine Anwendung besonders dann angezeigt wäre, wenn es sich darum handelt, den bedeutenden Gestank einer pathologischen Absonderung zu unterdrücken. In Anbetracht dass das Pyrogallol in ähnlichem Verhältniss zur Gallussäure, wie das Phenol zu Salicylsäure steht, erwartete ich, dass vielleicht die Gallussäure auch antiseptische Eigenschaften besitzen würde.

Die Versuche jedoch, die ich hierüber sowohl mit der in kaltem Wasser nur wenig löslichen Gallussäure, als deren Salzen ausgeführt habe, haben meiner Erwartung nicht entsprochen. Auf alle Fälle sind die antiseptischen Eigenschaften dieses Körpers, wenn er überhaupt solche besitzt, sehr gering und können nicht mit denen des Pyrogallols verglichen werden.

Bern, Laboratorium von Professor Nencki.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl;

von

R. Kade.

Früher[2]) habe ich Mittheilungen über die Derivate des Dibenzyls gemacht, wobei ich vornehmlich über die Disulfon-

---

[1]) Henri Thompson, Leçons sur les maladies des voies urinaires, trad. franç. 1874.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 953; 7, 239.

säure (mit gleichzeitig entstehender Tetrasulfonsäure) und deren Verbindungen, sowie über die Producte der Kalischmelze berichtete. Gegenwärtig habe ich durch Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl neue Derivate dieses Kohlenwasserstoffes gewonnen und näher untersucht.

Schmilzt man Dibenzyl mit etwas Jod zusammen (ungefähr 0,2 Thle. Jod auf 30 Thle. Dibenzyl), und lässt man auf den festen Krystallkuchen Chlorgas einwirken, so findet sehr bald eine lebhafte Reaction statt, so dass sich das Dibenzyl unter Entweichen von Salzsäure erwärmt und zerfliesst. Unterbricht man, sobald dieser Moment eingetreten ist, die Operation, so erhält man eine ölige, dicke Flüssigkeit von dunkel kirschrother Farbe. Durch Destillation dieses Productes, wobei man das anfänglich mit Jod übergehende Destillat absondert, entsteht ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches durch sich darin ausscheidende Krystallblättchen bald zu einem Brei verwandelt wird. Derselbe wird mit Alkohol bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Beim Erkalten entstehen anfänglich Krystallblättchen, bei weiterem Verdunsten ein gelblich gefärbtes Oel. Die durch anhaftendes Oel gelblich gefärbten Krystallblättchen werden auf einem Filter gesammelt, durch Abwaschen mit Alkohol und nochmalige Krystallisation vollkommen rein erhalten.

0,100 Grm. Substanz mit Marmor geglüht etc. und später mit Silberlösung gefällt, gaben 0,1151 Grm. AgCl oder 28,47 % Cl.

0,4585 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten CO_2 = 1,1257 und H_2O = 0,189 oder C = 66,95 %, H = 4,59 %.

	Gefunden.	Berechnet.
Cl =	28,47 %	28,28 %
C =	66,95 „	66,94 „
H =	4,59 „	4,77 „

Die Substanz ist somit als Dichlordibenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2$ zu bezeichnen. Dasselbe bildet schöne glänzende Blättchen, welche sich fettig anfühlen und viel Aehnlichkeit mit dem Naphtalin besitzen; es schmilzt bei 112°. In Alkohol, Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln ist das Dichlordibenzyl, besonders in der Wärme, leicht löslich. Für sich erwärmt, schmilzt es, indem es unter Entwicklung eines bit-

termandelölartigen Geruches sublimirt; vorsichtig stärker erhitzt, lässt es sich ohne Zersetzung destilliren.

Um diejenigen Atomcomplexe des Dibenzyls festzustellen, in welchen bei der Bildung des Dichlordibenzyls eine Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor erfolgt, versuchte ich die Chlorverbindung zu oxydiren. Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt nur langsam und erst beim Erwärmen ein. Die Flüssigkeit wird nach beendeter Reaction mit Aether geschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben und verdunstet, wobei ein Rückstand hinterbleibt, welcher bei der Sublimation farblose Krystallschuppen liefert. Dieselben sind das alleinige, einheitliche Oxydationsproduct und erweisen sich durch ihr chemisches Verhalten, den Schmelzpunkt von 230°, sowie durch die Analyse als Parachlorbenzoësäure $C_6H_4Cl.COOH$.

0,2415 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten CO_2 = 0,47495 und H_2O = 0,079 oder C = 53,63 %, H = 3,63 %.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 53,63 %	53,67 %
H	= 3,63 „	3,17 „

Aus der Bildung der Parachlorbenzoësäure, als alleinigen Oxydationsproduktes, geht zugleich hervor, dass die Chloratome in beide Benzolkerne eingetreten sind, dass sie die Parastellung eingenommen haben, und dass die Verbindung somit als Para-Dichlordibenzyl zu bezeichnen ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.Cl.CH_2 \\ C_6H_4.Cl.CH_2 \end{array}$$

Die mit dem Dichlordibenzyl gleichzeitig entstehende ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, ist der Analyse nach gleichfalls Dichlordibenzyl.

0,165 Grm. Substanz mit Marmor geglüht etc. gaben, als Chlorsilber gefällt, = 0,1875 Grm. AgCl.

Gefunden.	Berechnet.
28,109 %	28,28 %

Ich glaubte daher zwei isomere Verbindungen erhalten zu haben, in welcher Annahme ich auch durch den Umstand bestärkt wurde, dass das Oxydationsproduct der letzteren

den Schmelzpunkt 140°, den der Metachlorbenzoësäure besass. Die Verbrennung lieferte dem widersprechende Resultate und Werthe, welche auf ein Gemisch von Benzoësäure und Chlorbenzoësäure schliessen liessen. Als ich auf das Krystallgemisch Wasserdämpfe einwirken liess, schieden sich aus dem anfänglich übergehenden Destillate Krystalle vom Schmelzpunkt 118°, aus dem später übergehenden solche vom Schmelzpunkt 228° aus. Beide Schmelzpunkte liegen denen der Benzoësäure und Parachlorbenzoësäure sehr nahe.

Ich versuchte nun, die ölige Dibenzylverbindung durch Destillation zu reinigen, wobei ein gelblich gefärbtes Oel entstand, welches durch sich ausscheidende Krystalle sehr bald krystallinisch erstarrte. In heissem Alkohol gelöst, bildeten sich beim Erkalten Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt 112°, und sonstige Eigenschaften dieselben als Paradichlordibenzyl erkennen liessen. Der ölige Körper war fast gänzlich verschwunden. Die gleichen Resultate erhielt ich, als ich das Oel in eine Kältemischung stellte. Vermuthlich ist dieser ölartige Körper, ähnlich dem bei Einwirkung von Brom gleichzeitig entstehenden Monobromdibenzyl, Monochlordibenzyl, worauf die Analyse und das Oxydationsproduct schliessen lassen.

Der Versuch, das Paradichlordibenzyl durch Schmelzen mit Aetzkali in das Paradioxydibenzyl überzuführen, um es mit dem früher von mir aus der Dibenzyldisulfonsäure gewonnenen Product zu vergleichen, ist bisher erfolglos gewesen. Der Grund liegt wohl in den Eigenschaften des Dichlordibenzyls selbst, erst nach langem Schmelzen und bei einer über seinem Verflüchtigungspunkt liegenden Temperatur vom Aetzkali angegriffen zu werden.

Als ich später den Versuch der Einwirkung von Chlor auf Dibenzyl in der anfänglich beschriebenen Weise wiederholte, nur mit der Abänderung, dass ich das Dibenzyl pulverte, in der Hoffnung, dadurch vielleicht ein höheres Chlorproduct zu gewinnen, erhielt ich ein ganz anderes Resultat. Es entwich Salzsäure und binnen kurzer Zeit war das Dibenzyl geschmolzen. Beim Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit Krystalle in sechsseitigen Säulen

oder Tafeln aus. Dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, und die nun nicht mehr krystallisirende Mutterlauge destillirt, wobei das anfänglich mit Jod übergehende Product abgesondert wurde. Es destillirte alsdann ein gelblich gefärbtes Oel über, aus welchem sich schöne glänzende Blättchen ausschieden. Beim Erkalten entstand ein fester Krystallkuchen, welcher in Alkohol gelöst wurde. Aus der Lösung schieden sich, je nach Concentration derselben, glänzende, undurchsichtige, rhombische Tafeln oder federartig gezackte Gebilde aus vom Schmelzpunkt 115°.

Die Substanz, welche nur Spuren von Chlor enthielt, lieferte aus 0,2610 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, CO_2 = 0,8840 Grm. und H_2O = 0,1727 Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 92,37 %	93,33 %
H	= 7,34 „	6,66 „

Durch Wasserstoffentziehung, ohne Substitution durch Chlor, war das Dibenzyl somit in Toluylen $C_{14}H_{12}$ übergegangen. Zur genaueren Bestimmung dieses mit etwas Chlorproducten verunreinigten Toluylens (daher zu wenig Kohlenstoff gefunden) führte ich dasselbe in die in Alkohol und Aether schwer lösliche Dibromverbindung. $C_{14}H_{12}Br_2$, über. H. Limpricht und Schwanert, welche diese Verbindung zuerst genauer untersuchten, geben den Schmelzpunkt derselben 230—235° an, mit dem Bemerken, dass sich dieselbe bei höherer Temperatur zersetze. Ich habe dieses Bromtoluylen vom Schmelzpunkt 235° mehrfach dargestellt, doch trat stets bei diesem Schmelzpunkt auch eine vollständige Zersetzung ein.

0,2381 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten CO_2 = 0,433 Grm. und H_2O = 0,0885 Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
C	= 49,53 %	49,41 %
H	= 4,10 „	3,529 „

Die mit dem Toluylen entstehenden Säulen oder Tafeln wurden aus Alkohol umkrystallisirt und bildeten, je nach der Concentration der Lösung, schöne weisse Nadeln, ähnlich dem

schwefelsauren Zink, oder sechsseitige Säulen vom Schmelzpunkt 52°. Es war unverändertes Dibenzyl, welches durch kleine Mengen einer Chlorverbindung ein so abweichendes Krystallisationsverhalten zeigte.

Als ich auf Dibenzyldampf Chlorgas wirken liess, fand ebenfalls Bildung von Toluylen statt, während der grösste Theil des Dibenzyls unverändert überdestillirte und aus Alkohol in Würfeln krystallisirte. Wird Chlorgas in geschmolzenes Dibenzyl so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit anfängt sich braun zu färben, dann weiter unter Destillation der Flüssigkeit, so findet ebenfalls eine Einwirkung auf die CH_2-Gruppen statt, und das gesammte Dibenzyl wird in vollkommen reines Toluylen verwandelt. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich dasselbe in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 120° aus. Lässt man Chlor weiter einwirken, so entweicht abermals Salzsäure, indem eine Substitution in den Benzolgruppen stattfindet, unter Bildung von Dichlortoluylen, $C_{14}H_{10}Cl_2$.

Dasselbe ist in Alkohol und Aether, besonders beim Erwärmen, leicht löslich und scheidet sich, je nach der Concentration der Lösung, in weissen, seideglänzenden Nadeln oder dem Toluylen selbst ganz ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 170° aus.

0,211 Grm. Substanz mit Marmor geglüht etc. lieferten 0,2425 Grm. AgCl.

0,1251 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben CO_2 = 0,3892 Grm. und H_2O ≐ 0,050 Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
Cl =	28,431 %	28,518 %
C =	67,43 „	67,46 „
H =	4,44 „	4,03 „

Mit diesem Toluylendichlorid entsteht ein ölartiger Körper, welcher der Analyse nach gleichfalls als Dichlortoluylen aufzufassen ist. Wird das Oel abermals destillirt, so geht es in eine feste krystallinische Verbindung über, welche mit der vorher erwähnten vom Schmelzpunkt 170° identisch ist.

Schliesslich habe ich ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Dibenzyl wirken lassen, in der Voraus-

setzung, dadurch eine Perchlorbenzoësäure zu erlangen. Anfänglich erhielt ich unverändertes Dibenzyl. Als ich später den Versuch in der Weise ausführte, dass ich 30 Thle. Dibenzyl im aufrecht stehenden Kolben mit einer grossen Menge, etwa 700 Thle., Salzsäure erhitzte, und allmählich 150 Thle. chlorsaures Kali in kleinen Portionen eintrug, entstand ein schweres braunes Oel, welches nach dem Abwaschen nicht krystallinisch zu erhalten war. Dasselbe durch Wasserdämpfe zu reinigen war ohne Erfolg. Als ich das Oel destillirte, ging anfänglich Salzsäure fort, dann trat ein entschiedener Geruch nach Benzoësäure auf, indem gleichzeitig ein krystallisirendes Oel überging. Durch Lösen in Alkohol schieden sich schöne, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 120° beim Erkalten aus, welchen stets Oeltropfen anhafteten. Durch Absaugen auf Thonplatten und abermaliges Lösen in Alkohol erhielt ich endlich die Krystalle rein. Dieselben waren frei von Chlor und bildeten vollkommen reines Toluylen.

0,1036 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung CO_2 = 0,3542 Grm. und H_2O = 0,0650 Grm.

	Gefunden.	Berechnet.
C =	93,26 %	93,33 %
H =	6,96 „	6,66 „

Ich möchte noch bemerken, dass sich das Toluylen, ähnlich der Benzoësäure, mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, dass es für sich in einer Schale erwärmt sublimirt, und dass eine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid versetzt, beim Erwärmen eine rothe Färbung liefert.

Ich beabsichtige, diese Arbeit über die Derivate des Dibenzyls fortzusetzen und gedenke, in Betreff der Chlorproducte höhere Substitution, dadurch zu bewirken, dass ich auf in Chlorkohlenstoff gelöstes Dibenzyl, bei Gegenwart von Jod, Chlor einwirken lasse.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Mai 1879.

Chemische Affinitätsbestimmungen;

von

Dr. W. Ostwald,

Privatdocent und Assistent am physikalischen Cabinet zu Dorpat.

Erste Abhandlung.

Neue Methoden zur Bestimmung von Affinitätsgrössen werden bei dem heutigen unbefriedigenden Zustande der Lehre von der chemischen Verwandtschaft um so willkommener sein, je unmittelbarer sie die gesuchten Werthe ergeben und je leichter sie somit die Durchforschung dieser unbekannten Gebiete gestatten. Denn ein gedeihlicher Fortschritt ist hier nicht eher zu hoffen, als bis die Bestimmung der Affinitätszahl ebenso zu den Aufgaben des Chemikers gehört, wie die der Dampfdichte oder des Siedepunktes.

Aus diesem Grunde ist es denn auch gegenwärtig die erste und wichtigste Aufgabe, Methoden der Affinitätsbestimmung aufzufinden und auszubilden. Im Begriff, ein neues Verfahren mitzutheilen, halte ich es für zweckmässig, mit einigen allgemeinen Erörterungen zu beginnen.

Man kann die fraglichen Methoden in zwei grosse Gruppen theilen, die man als physikalische und chemische unterscheidet. Die physikalischen Methoden beruhen darauf, dass irgend eine physikalische Eigenschaft, die einer chemischen Verbindung eigen ist, oder ein physikalischer Vorgang, welcher einen chemischen begleitet, gemessen und zur Quantitätsbestimmung der fraglichen Verbindung verwerthet wird. Die allgemeine Theorie dieser Methoden ist zuerst, soviel mir bekannt, von Steinheil[1]) bei Gelegenheit eines praktischen Falles gegeben worden. Es gehören hierher J. Thomsen's thermochemische, G. Wiedemann's magnetische, A. Müller's chromometrische Untersuchungen, sowie meine volumchemischen und optisch-chemischen Stu-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 48, 153 (1843). Früher habe ich irrthümlich K. Hofmann (1868) angegeben.

dien.[1]) Für denselben Zweck anwendbar und theilweise schon angewandt sind noch das optische Drehungsvermögen, die galvanische Leitungsfähigkeit, die elektromotorischen Kräfte, die Capillaritäts- und Transpirationsconstanten, die Diathermansie u. s. w.

Die physikalischen Methoden sind principiell die zuverlässigsten, weil sie die Quantitätsmessungen ohne chemische Eingriffe gestatten. Sie sind sehr allgemeiner Natur; kein Stoff und kein Vorgang scheint ausgeschlossen. Insbesondere sind sie in dem theoretisch einfachsten Falle am Platze, wo es sich um Reactionen zwischen Flüssigkeiten ohne Auftreten fester Körper handelt. Dagegen haben diese Methoden den Nachtheil, dass sie die gesuchten Werthe meist erst als Differenzen oder gar Differenzen von Differenzen der Versuchszahlen ergeben und so die Versuchsfehler in bedenklich verstärktem Maasse auf das Endresultat häufen.

Die chemischen Methoden benutzen die Hülfsmittel der chemischen Analyse, die in letzter Linie, wenigstens bei der Gewichtsanalyse, auf eine mechanische Trennung des Festen vom Flüssigen (durch Filtriren, Decantiren u. s. w.) hinausläuft. Es wird also bei diesen Arten des Verfahrens wenigstens einer der in Wechselwirkung tretenden Stoffe fest sein müssen.

Hierdurch wird freilich das Spiel der in Frage kommenden Affinitäten ein viel verwickelteres. Während nämlich in dem Falle, wo Alles flüssig bleibt, jeder Stoff mit der Masse wirkt, in der er vorhanden ist, weil er eben gleichmässig durch das gesammte Gemenge vertheilt ist, ist dies nicht mehr der Fall, wenn einer der Stoffe fest ist. Chemische Einwirkungen, die ja unmittelbare Berührung erfordern, können nur an der Trennungsstelle zwischen fester und flüssiger Substanz vor sich gehen, und es scheint zunächst, als ob ein etwaiges chemisches Gleichgewicht zwischen einem festen und flüssigen Körper von der Grösse der Berührungsfläche abhängt. Dem ist nun nicht so. Schon

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 385, wo auch die übrigen Literaturnachweise S. 386 u. 389 zu finden sind, und daselbst Bd. **18**, 328.

die erste hierher gehörige Thatsache, dass der Sättigungszustand einer Salzlösung nicht von der Menge und Zertheilung des Ungelösten abhängt, zeigt, dass wir es hier mit einer Erscheinung zu thun haben, welche etwa der Dampfbildung in einem geschlossenen Raume analog ist, wo die Grösse der Spannung in keiner Weise durch die Menge und Vertheilung der Flüssigkeit bedingt ist, sondern nur durch ihre Natur und ihre Temperatur. Auch sind von Guldberg und Waage über die Frage, ob die Menge eines festen Körpers einen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht habe, das sich zwischen ihm und einer Flüssigkeit herstellt, directe Versuche angestellt worden, die entschieden im verneinenden Sinne ausfielen.[1]) Endlich habe auch ich mich überzeugt, dass das chemische Gleichgewicht von der Menge des festen Körpers unabhängig ist, wenn dieser nur im Ueberschuss vorhanden ist.

Haben wir so eine Beruhigung über die Anwendbarkeit der chemischen Methoden gewonnen, so bleibt doch noch die Bedeutung der Versuchszahlen zu erwägen. Ist nämlich die Grösse der gegenseitigen Einwirkung zweier Stoffe bestimmt, so lässt sich hieraus ein Schluss auf das Verhältniss der in's Spiel tretenden Affinitäten nur dann ziehen, wenn die wirksamen Massen bekannt sind, also bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nur dann, wenn Alles flüssig (oder gasförmig) ist und bleibt. Hat dagegen einer der Stoffe die feste Form, so tritt der Widerstand gegen die Wirkung des Lösungsmittels, der schon von Berthollet in seiner Wichtigkeit erkannt und unter dem Namen „cohésion" in die Affinitätstheorie aufgenommen wurde, als neuer Factor auf, über dessen Natur und Grösse wir nichts wissen. Wir sind gezwungen, hier Annahmen zu machen, und dieselben womöglich der experimentellen Prüfung zu unterwerfen, um diese Unbekannte zu eliminiren.

Dies sind bei chemischen Methoden die Nachtheile, die hauptsächlich in der Schwierigkeit liegen, die experimentellen Ergebnisse zu interpretiren. Auf der entgegengesetzten Seite

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 89.

liegen die Vortheile: das experimentelle Verfahren ist meist bequem und die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen, die im Allgemeinen den gesuchten Affinitätswerthen nahezu proportional sind, kann bis zu der Grenze geführt werden, welche die analytischen Methoden überhaupt gestatten.

Bisher haben sich die physikalischen Methoden der Affinitätsbestimmung einer beinahe ausschliesslichen Berücksichtigung zn erfreuen gehabt. Die eben angeführten Vortheile veranlassten mich, chemische Methoden aufzusuchen und auszubilden; ich will in Folgendem zunächst das Allgemeine über Reactionen zwischen festen und flüssigen Körpern, sowie über die leitenden Gesichtspunkte bei der Wahl des Versuchsmaterials geben, und dann zu meinen Versuchen übergehen.

Die Theorie der Reactionen zwischen flüssigen und festen Körpern ist von Guldberg und Waage[1]) als Specialfall ihrer allgemeinen Affinitätstheorie gegeben worden, und ich könnte hier auf ihre Schriften verweisen. Indessen bietet sich mir hier erwünschte Gelegenheit, einen Punkt allgemeiner Natur zu erwähnen, welchen ich bereits früher[2]) angedeutet habe, und der mir etwas zur Vereinfachung und somit zur Klärung dieser schönen Theorie beizutragen scheint.

An dem angeführten Orte habe ich darauf hingewiesen, dass Guldberg und Waage's „Affinitätscoëfficient" in der allgemeinen Gleichung des chemischen Gleichgewichts

$$k \cdot p \cdot q = k' \cdot p' \cdot q',$$

wo p, q und p', q' die wirksamen Massen der auf einander einwirkenden Stoffe, k und k' die Intensität dieser Einwirkung oder den Affinitätscoëfficienten bedeuten, eine sehr einfache Bedeutung gewinnt, wenn man $k = \frac{1}{k'}$ setzt. Hierdurch wird keine specielle Annahme gemacht, denn die Gleichung enthält ihrer Form nach nur das Verhältniss

---

[1]) Etudes sur les affinités chimiques (1867) und dies. Journ. [2] **19,** 69.

[2]) Dies. Journ. [2] **16,** 391.

beider Affinitätscoëfficienten und nicht ihre absoluten Werthe. Setzt man $k = \frac{1}{k'}$, so wird der Affinitätscoëfficient gleich dem Theilungsverhältniss der auf einander wirkenden Stoffe, wenn diese in äquivalenten Mengen vorhanden sind.

Dass die Affinitätscoëfficienten chemisch reciproker Reactionen auch arithmetisch reciprok sein müssen, lässt sich überdies auch beweisen. Wir betrachten die Stoffe $(A + B)$ und $(A' + B')$, die durch doppelten Austausch die Stoffe $(A + B')$ und $(A' + B)$ geben. Nehmen wir an, dass chemisches Gleichgewicht eingetreten ist, so wird, wenn wir unter $(A + B)$ u. s. w. die relativen Mengen der bezeichneten Stoffe verstehen, aus der obigen Gleichgewichtsgleichung

$$k(A + B)(A' + B') = k'(A + B')(A' + B).$$

Nun ist die Intensität der Kraft, mit welcher $(A + B)$ und $(A' + B')$ auf einander wirken, oder der Affinitätscoëfficient der Reaction dieser beiden Stoffe auf einander, proportional den Verwandtschaften, welche dabei getrennt werden müssen. Schreiben wir die Intensität der Verwandtschaft zwischen A und B $f(A, B)$, so ist k direct proportional $f(A, B')$ und $f(A', B)$ und umgekehrt proportional $f(A, B)$ und $f(A', B')$, also

$$k = \frac{f(A, B')\,f(A', B)}{f(A, B)\,f(A', B')}.$$

Bei der umgekehrten Reaction werden $(A + B')$ und $(A' + B)$ getrennt, und es bilden sich $(A + B)$ und $(A' + B')$. Der Affinitätscoëfficient hat folglich den Werth

$$k' = \frac{f(A, B)\,f(A', B')}{f(A, B')\,f(A', B)}.$$

Hieraus ergiebt sich aber

$$k = \frac{1}{k'}.$$

Wir gehen von dieser, die allgemeine Theorie betreffenden Erörterung auf unseren besonderen Fall über, wo einer

der Stoffe fest ist.[1]) Wie schon oben erwähnt, wirkt ein in einer Flüssigkeit suspendirter fester Körper in einer von seiner Menge unabhängigen Weise. Wir haben somit seine wirksame Masse als constant zu betrachten. In der Gleichgewichtsgleichung

$$kpq = k'p'q',$$

die zufolge des eben Gesagten

$$kpq = \frac{1}{k} p'q'$$

oder

$$k^2 pq = p'q'$$

zu schreiben ist, wird eine der vier Variabeln constant; wir setzen $q = c$. Dann wird

$$k^2 pc = p'q'.$$

Seien nun P, Q, P', Q' die Mengen der vier Stoffe, die ursprünglich vorhanden waren, und sei die umgesetzte Menge nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts $= x$, so heisst die Gleichung:

$$k^2 (P - x) c = (P' + x)(Q' + x),$$

wo c unverändert bleibt, da es die constant wirksame Masse des festen Stoffes ausdrückt.

Bei praktischer Ausführung von Affinitätsbestimmungen wird sich die obige Gleichung meist beträchtlich vereinfachen. Handelt es sich z. B. um die Affinität einer Säure, so wird man sie auf das unlösliche Salz einer anderen Säure einwirken lassen, mit dessen Basis die erstere ein lösliches Salz bildet. Dann ist P die Säure, Q das unlösliche Salz, P' die Säure dieses letzteren, die durch die Einwirkung frei wird, und Q' das hierbei gleichfalls entstehende lösliche Salz. Da die beiden letzteren beim Beginn des Versuches noch gar nicht vorhanden sind, so ist $P' = Q' = 0$ zu setzen. Die wirksame Masse von Q ist $= c$, und die einzige übrige unabhängige Veränderliche P kann $= 1$ gesetzt werden. Die Gleichung erlangt die Form:

$$k^2 (1 - x) c = x^2,$$

---

[1]) Vgl. Guldberg und Waage, dies. Journ. [2] **19**, 88.

und der Affinitätscoëfficient wird:

$$k = \frac{x}{\sqrt{c(1-x)}}.$$

Je kleiner x ist, um so näher werden k und x proportional sein.

Stellt man Versuche mit verschiedenen Säuren und demselben unlöslichen Salze an, so erhält man Affinitätscoëfficienten von der Form:

$$k_1 = \frac{x_1}{\sqrt{c(1-x_1)}}, \qquad k_2 = \frac{x_2}{\sqrt{c(1-x_2)}} \text{ u. s. w.,}$$

woraus

$$\frac{k_1}{k} = \frac{x_1}{x}\frac{\sqrt{1-x}}{\sqrt{1-x_1}}, \qquad \frac{k_2}{k} = \frac{x_2}{x}\frac{\sqrt{1-x}}{\sqrt{1-x_2}}.$$

Hier ist die Unbekannte c verschwunden und die Quotienten $\frac{k_1}{k}$, $\frac{k_2}{k}$... sind relative Affinitäten der verschiedenen Säuren in Bezug auf die erste.

Die vorstehende Entwicklung ist nichts als ein Specialfall der Guldberg-Waage'schen Affinitätstheorie und stützt sich insbesondere auf das von diesen Forschern aufgestellte Gesetz der Massenwirkung. Sie wird also mit dieser stehen und fallen. Die fragliche Theorie hat sich indessen bisher so ausnahmslos bewährt, dass sie wohl als Grundlage weiterer Untersuchungen benutzt werden darf.

Die vorstehende Rechnung gilt ferner nur unter der Annahme, dass der chemische Vorgang durch eine einzige Reaction bestimmt wird, eine Annahme, die niemals zutrifft. Es ist daher Sache des Experimentators, durch geeignete Wahl des Versuchsmaterials die Nebenwirkungen so klein zu machen, dass die Haupterscheinungen klar hervortreten und in ihrer Natur erkannt werden können. Sache späterer Forscher wird es dann sein, nach Feststellung der Grundgesetze das ganze Phänomen, wie es sich uns darstellt, in seinen Einzelnheiten zu erkennen.

Als ersten Gegenstand meiner Versuche habe ich im Anschluss an frühere Untersuchungen die relative Affinität der Säuren gewählt. Die Nebenwirkungen, welche hier zu

befürchten sind, bestehen in erster Linie in der Bildung saurer Salze und lassen sich am sichersten vermeiden, wenn man nur mit einbasischen Säuren operirt. Nun tritt aber der Umstand ein, dass die Salze einbasischer Säuren entweder in Wasser löslich oder in verdünnten Säuren unlöslich sind, während die zu den beabsichtigten Versuchen geeigneten Salze gerade in Wasser unlöslich und in Säuren löslich sein müssen. Ich habe mich deshalb zu den zweibasischen Säuren wenden müssen. Hier bot sich als die beste die Schwefelwasserstoffsäure dar. Dieselbe bildet allerdings mit den Alkalien saure Salze, ebenso mit den Erdalkalien. Letztere werden aber schon vom Wasser nahezu völlig zersetzt, und bei den Schwefelverbindungen des Zinks, Eisens und Mangans, die bei meinen Versuchen allein in Frage kamen, ist keine Thatsache bekannt, die auf die Bildung von Sulfhydraten deutete. Ich habe deshalb die meisten Versuche mit Schwefelzink angestellt. Als sehr bequemes Material, dessen Brauchbarkeit indess erst noch erwiesen werden muss, boten sich mir ferner die Oxalate der Erdalkalien und der Schwermetalle und endlich der chromsaure Baryt dar. Die angeführten Verbindungen empfehlen sich besonders dadurch, dass ihre Säuren sich noch in sehr geringen Mengen maassanalytisch bestimmen lassen: Schwefelwasserstoff und Chromsäure auf jodometrischem Wege, Oxalsäure durch übermangansaures Kali.

So einfach indessen die Methode auf den ersten Blick erscheint, so verwickelt wird sie in der Ausführung. Bei meinen ersten Versuchen mit Schwefelzink verfuhr ich so, dass ich gemessene Mengen titrirten Schwefelwasserstoffwassers mit äquivalenten Mengen neutraler Zinksalzlösungen versetzte. Es fiel dann der grösste Theil des Zinks als Schwefelzink heraus, und in der Flüssigkeit bestand ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Wirkung der frei gewordenen Säure auf Schwefelzink und der des übrigen freien Schwefelwasserstoffs auf das gelöste Zinksalz. Die Resultate dieses Verfahrens waren indessen in hohem Grade inconstant, obschon das Schwefelwasserstoffwasser bis zum Moment des Gebrauches von der atmosphärischen Luft abgeschlossen

und nur mit Wasserstoff in Berührung war; denn ist es schon schwierig, den Gehalt eines H_2S-Wassers genau zu bestimmen und constant zu erhalten, so erlangt noch dazu jeder hierbei begangene Fehler einen 20- bis 50fachen Einfluss auf das Endresultat. Der Antheil Zink, welcher bei der Einwirkung einer äquivalenten Schwefelwasserstoffmenge gelöst bleibt, beträgt nämlich nicht mehr als 2 bis 4 % der ursprünglichen Menge. Ebenso gross ist der Antheil des nachbleibenden Schwefelwasserstoffs, der das Maass der Affinität der Säure bildet; auf diese 2 bis 4 Proc. häufen sich also alle bei der Abmessung des Schwefelwasserstoffwassers begangenen Fehler mit entsprechender Vervielfachung.

Der Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man, statt freie Schwefelwasserstoffsäure auf die Zinksalze wirken zu lassen, freie Säuren und Schwefelzink zusammenbringt. Es wird dann so viel Schwefelzink gelöst werden, dass der freie Schwefelwasserstoff der Säure das Gleichgewicht hält; die Menge desselben, bezogen auf ein Aequivalent der ursprünglichen freien Säure, ist die Grösse x unserer Gleichung auf Seite 473.

Das Verfahren bei den Versuchen war folgendes. Die Versuchsflüssigkeiten wurden in Gläschen von 20 Ccm. Inhalt gebracht, in welchen sich eine genügende Menge Schwefelzink befand, mit einigen Tropfen Benzol überschichtet und dann längere Zeit, 8 bis 24 Stunden, geschüttelt. Die Gläschen waren hierbei mit paraffingetränkten Korkstopfen verschlossen. Das Schütteln wurde mittelst einer kleinen Maschine bewerkstelligt, die wesentlich aus einem horizontal rotirenden Wellbaum bestand, auf welchem die Flaschen in senkrecht abstehender Stellung mit Gummiringen und Drahtklammern befestigt wurde. Den Wellbaum trieb ich durch ein Gewicht an einer Schnur, und die Geschwindigkeit der Umdrehung regulirte ich mittelst einer kleinen Vorrichtung, die ich beschreiben will, weil sie vielleicht weiterer Anwendung fähig ist. Unter einem Vorrath von Probirröhren findet man leicht zwei, die sehr genau in einander passen, ohne im Mindesten zu klemmen. Das dünnere von beiden zieht man 2 bis 3 Cm. über dem Boden in einen starkwandigen Hals

aus, schneidet diesen durch und kittet in die Oeffnung einen starken Draht. Man erhält so einen Stempel, der sehr genau in das andere Röhrchen, das als Stiefel dient, hineinpasst. Der Stempel wird an eine Kurbel gesetzt, die sich am Ende des Wellbaumes befindet, der Stiefel erhält am unteren Ende eine Fassung, die ihm eine oscillirende Bewegung um eine der Axe des Wellbaumes parallele Axe gestattet, und wird mit verdünntem Glycerin gefüllt. Dreht sich nun der Wellbaum, so führt die Kurbel den Stempel auf und ab, wobei sich der Stiefel nach rechts und links bewegt. Dabei muss das Glycerin den engen Raum zwischen dem Stempel und der Cylinderwand passiren und verlangsamt die gesammte Bewegung in einer von der Grösse der treibenden Kraft, der Zähigkeit des Glycerins und der Enge des Zwischenraumes abhängigen Weise, so dass die Dauer einer Umdrehung zwischen einer Secunde und einer Stunde festgestellt werden kann.

Hat sich das chemische Gleichgewicht hergestellt, so lasse ich das suspendirte Schwefelzink absitzen und pipettire 10 Cc. der Flüssigkeit ab. Hierbei darf an der Pipette natürlich nicht gesaugt werden, da man beträchtlichen Schwefelwasserstoffverlusten ausgesetzt wäre; ich führe die Pipette luftdicht durch einen Kork, der noch ein zweites nach Art der Spritzflaschen im stumpfen Winkel gebogenes Blaserohr trägt, und setze diese Vorrichtung auf das Glas mit der Versuchsflüssigkeit. Durch gelindes Blasen bewirkt man das Aufsteigen der Flüssigkeit in der Pipette. Um gute Resultate zu erhalten, ist es hierbei unbedingt nöthig, in die Pipette vorher einen Tropfen Benzol zu bringen. Diese Flüssigkeit bildet über der schwefelwasserstoffhaltigen Lösung eine schützende Decke, welche die Diffusion des H_2S in die atmosphärische Luft verhindert; ihre Adhäsion zum Glase ist dabei so klein, dass die nachdringende wässrige Flüssigkeit sie vollständig von den Wandungen abstreift.

Zuweilen ist es nöthig, die Zusammensetzung einer Flüssigkeit zu einer gegebenen Zeit kennen zu lernen, wobei man das 4 bis 6 Stunden dauernde Absitzen des Schwefelzinks nicht abwarten kann. Dann muss die Flüssigkeit filtrirt

werden, was wiederum auf die gewohnte Weise der Schwefelwasserstoffverluste wegen nicht geschehen darf. In diesem Falle befestige ich am unteren Ende der Pipette luftdicht ein beiderseits offenes, etwa 5 Mm. weites und 30 Mm. langes Glasröhrchen, das am freien Ende etwas trichterförmig ausgeweitet ist. Ueber dieses Ende wird das Filter, ein Blättchen Filtrirpapier zwischen zwei Blättchen Musselin gelegt; die überstehenden Ränder werden an die Röhre gestreift und mittelst eines kleinen Gummiringes befestigt. Die Filtration geschieht so direct in die Pipette hinein. Den nöthigen Druck erzeuge ich mittelst zweier, durch einen Gummischlauch verbundener Quecksilbergefässe, von denen eins hoch und niedrig gestellt werden kann; das feste Gefäss ist durch einen Gummischlauch mit dem Blaserohr der Pipettenvorrichtung verbunden. Auch beim Filtriren darf selbstverständlich der Benzoltropfen nicht vergessen werden.

Neben den durch die Flüchtigkeit des Schwefelwasserstoffs bedingten technischen Schwierigkeiten stellten sich der Anwendung des Schwefelzinks noch andere chemischer Natur entgegen, welche in der molecularen Beschaffenheit des Schwefelzinks liegen. Das chemische Gleichgewicht zwischen dem letzteren und einer Säure ist nämlich in hohem Grade abhängig von der Dar-Darstellungsweise des Schwefelzinks; Salzsäure, die im Liter ein halbes Aequivalent (= 18,18 Grm.) enthielt, löste von verschiedenen Präparaten 0,012 bis 0,038 Aequivalente. Dazu kommt noch, dass das ZnS in Berührung mit der Versuchsflüssigkeit allmählich moleculare Aenderungen erleidet, die den Gleichgewichtszustand ändern. Das Studium dieser Aenderungen wäre einer eingehenden Arbeit werth; ich habe, um nicht zu weit von meinem Thema abgeführt zu werden, mich darauf beschränkt, die Umstände aufzusuchen, unter welchen ein unveränderliches Schwefelzink erhalten werden kann, und will auch hier nur in den Hauptzügen die Erscheinungen schildern, die mir dabei entgegentraten.

Meine erste Sorge war, das Schwefelzink in möglichst feiner Zertheilung zu erhalten. Ich fällte deshalb eine verdünnte Zinkvitriollösung kalt mit Schwefelammon und wusch kalt aus. Der Niederschlag hatte eine schleimige Beschaffen-

heit und filtrirte sehr schlecht. Mit diesem Präparate erhielt ich um so kleinere Zahlen, je länger das Gemenge gestanden hatte; halbnormale Salzsäure (18,18 Grm. im Liter) gab 3,2 bis 2,5 Aequivalentprocente freien Schwefelwasserstoff. Als ich das Material, das ich bislang in feuchtem Zustande verwendet hatte, bei 100° trocknete, wodurch es ein opalähnliches Aussehen annahm, wurde auffallender Weise mehr zersetzt; der H_2S-Gehalt stieg auf 3,6. Als ich dieses getrocknete Schwefelzink schwach im Schwefelwasserstoffstrom glühte, erhielt ich viel geringere Zahlen, 2,4, die mit der Zeit zunahmen, bis 2,8. Schärfer geglüht gab das Präparat noch kleinere Zahlen, 1,28, die ziemlich constant blieben.

Diese Unregelmässigkeiten fallen zum grossen Theil fort, wenn man heiss gefälltes und heiss ausgewaschenes Schwefelzink benutzt. Das constanteste Präparat habe ich auf folgende Weise erhalten.

Eine siedende Lösung von Zinkvitriol wurde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammon unvollständig gefällt, so dass das Gemenge sauer blieb, und noch längere Zeit (4 bis 6 Stunden) im Sieden erhalten. Der heiss ausgewaschene Niederschlag wurde völlig getrocknet, fein gepulvert, mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure noch einige Tage bei 100° digerirt, darauf wiederum sehr gut ausgewaschen, getrocknet und höchst fein zerrieben.

Ehe ich nun zur Darstellung meiner Versuche übergehe, habe ich noch eine Bemerkung über meine Bezeichnungsweise zu machen. Meine Versuchsflüssigkeiten enthalten sämmtlich Moleculargewichte in Grammen in einem Multiplum oder Submultiplum eines Liters; die Zahl der Liter nun, die das in Grammen ausgedrückte Moleculargewicht enthalten, setze ich in Klammern der Formel des Stoffes nach. Die oben erwähnte Salzsäure mit 18,18 Grm. HCl im Liter erhält somit das Zeichen HCl (2); mit ihr äquivalent ist H_2SO_4 (4) und H_3PO_4 (6). Die gefundenen Schwefelwasserstoffgehalte sind in Procenten der äquivalenten Menge angegeben, welche der vorhandenen Säuremenge entspricht.

Das analytische Verfahren bestand darin, dass ich die
ıessene Versuchsflüssigkeit (gewöhnlich 10 Cc.) in eine
: verdünnte Jodlösung ($^1/_{100}$ normal) ausfliessen liess. Das
rschüssige Jod wurde mit äquivalentem unterschweflig-
:em Natron zurückgemessen. Der ausgeschiedene Schwefel
t in keiner Weise.

Die Versuche, über die ich nun berichten will, tragen
ın vorbereitenden Charakter. Wie bei jedem unbekannten
ıiet ist es auch hier die erste Aufgabe, einen Ueberblick
r die Natur der auftretenden Erscheinungen zu gewinnen;
:hlossene Versuchsreihen, die einen Gegenstand mehr oder
iger vollständig erschöpfen, können erst nach Erledigung
er Vorarbeit begonnen werden. Ich theile deshalb von
mehreren Hunderten Bestimmungen, die ich ausgeführt
e, nur wenige mit, die charakteristisch für die Methode
.; auch unterdrücke ich alle experimentellen Detailzahlen,
in späteren Abhandlungen ihren Platz finden sollen.

Die erste Frage, die ich mir stellte, war die nach dem
fluss der Verdünnung auf die Grösse der Zersetzung des
wefelzinks durch Säuren. Ich erhielt folgende, auf je ein
quivalent bezogene H_2S-Procente:

1. Salzsäure.

Verdünnung.	% H_2S.	$k\sqrt{c}$
HCl (1)	4,11	4,20
HCl (2)	3,80	3,87
HCl (4)	3,45	3,51
HCl (8)	3,17	3,22

Die Spalte mit der Ueberschrift $k\sqrt{c}$ ist gemäss der
'mel: $k = \frac{x}{\sqrt{c}(1-x)}$ (Seite 474) berechnet, in der k und
ɑbekannt, x der gefundene Schwefelwasserstoffgehalt (in
ןuivalenten) ist. Es folgt aus derselben:

$$k\sqrt{c} = \frac{x}{\sqrt{1-x}}.$$

$\sqrt{c}$ bleibt bei demselben Schwefelzinkpräparat con-
ıt.

2. Salpetersäure.

Verdünnung.	% H_2S	$k\sqrt{c}$
HNO_3 (1)	3,19	3,24
HNO_3 (2)	3,20	3,25
HNO_3 (4)	3,17	3,22
HNO_3 (8)	3,01	3,06

3. Schwefelsäure.

H_2SO_4 (2)	2,38	2,41
H_2SO_4 (4)	2,37	2,40
H_2SO_4 (8)	2,40	2,43
H_2SO_4 (16)	2,41	2,44

Der Einfluss der Verdünnung ist ein wesentlich verschiedener bei der Salzsäure einerseits, der Salpeter- und Schwefelsäure andererseits; bei der ersteren nimmt die Wirkung ab, wenn die Verdünnung zunimmt, bei beiden anderen bleibt sie fast constant. Die Salpetersäure möchte ich indess vorläufig von der Discussion ausschliessen, da möglicherweise bei derselben eine Wechselzersetzung mit dem freien Schwefelwasserstoff eintritt. Die relative Affinität der beiden anderen Säuren wird:

4. Schwefelsäure: Salzsäure.

Verdünnung.	
1 Liter	0,574
2 „	0,621
4 „	0,693
8 „	0,758

Meine volumchemischen Versuche, die einer Verdünnung auf etwa 3 Liter entsprechen, hatten mir für dieselbe relative Affinität gegen Zink $\frac{1}{1,53} = 0,65$ gegeben[1]); das Mittel der Zahlen für 2 und 4 Liter ist 0,657. Die sehr grosse Uebereinstimmung ist wohl zufällig. Thomsen fand auf thermochemischem Wege $\frac{0,43}{0,57} = 0,755$ bei einer Verdünnung von etwa 4 Liter.

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 417.

Eine Wirkung der einbasischen Säuren auf ihre Neutralsalze hat sich bisher weder auf thermochemischem, noch auf volumchemischem oder optisch-chemischem Wege erkennen lassen; bei den Schwefelzinkversuchen dagegen zeigt sich eine sehr beträchtliche Wirkung.

5. Salzsäure und Chlornatrium.

	x	$k\sqrt{c}$	$\frac{k'}{k}$
[HCl + NaCl] (1)	6,66	6,88	1,64
[HCl + NaCl] (2)	4,45	4,55	1,17
[HCl + NaCl] (4)	3,70	3,77	1,07
[HCl + NaCl] (8)	3,21	3,26	1,01

Die Spalte $\frac{k'}{k}$ giebt das Verhältniss gegen reine Salzsäure von gleicher Verdünnung. Bei der concentrirtesten Lösung, die indessen noch sehr verdünnt ist (3,6 % HCl und 6 % NaCl) ist die Wirkung eine sehr starke, bei den verdünnteren verschwindet sie rasch bis zur Unmerklichkeit. Die Erscheinung ist sehr merkwürdig. Sie hängt nicht von der gebrauchten Combination ab, denn bei analogen Versuchen mit chromsaurem Baryt fand ich dasselbe. Ausserdem sind ähnliche Thatsachen schon vor längerer Zeit von Löwenthal und Lenssen bei ihren Versuchen über die invertirende Wirkung verschiedener Säuren auf Rohrzucker[1]) beobachtet worden. Ein Erklärungsversuch wäre gegenwärtig selbstverständlich verfrüht.

Entgegengesetzte Erscheinungen zeigen sich bei der Wirkung von Schwefelsäure auf neutrale Sulfate. Es ist bekannt, dass sich hierbei saures Sulfat bildet, und dass diese Reaction durch das vorhandene Wasser begrenzt wird. Man hat ferner nachweisen können, dass mit wachsender Wassermenge die Menge des sauren Sulfats abnimmt. Durch die gegenwärtige besprochene Methode lässt sich nun leicht die absolute Menge der frei gebliebenen Schwefelsäure und daraus die des sauren Sulfats bestimmen. Ich erhielt folgende Schwefelwasserstoffmengen:

[1]) Dies. Journ. 85, 321 (1862).

6. Saures schwefelsaures Kali.

	x	$k\sqrt{c}$	$\frac{k'}{k}$
$HKSO_4$ (1)	1,55	1,56	0,65
$HKSO_4$ (2)	1,72	1,74	0,72
$HKSO_4$ (4)	1,85	1,87	0,77
$HKSO_4$ (8)	1,89	1,91	0,79

7. Saures schwefelsaures Natron.

$HNaSO_4$ (1)	1,67	1,68	0,69
$HNaSO_4$ (2)	1,84	1,86	0,77
$HNaSO_4$ (4)	1,95	1,97	0,81
$HNaSO_4$ (8)	1,96	1,98	0,82

8. Saures schwefelsaures Ammon.

$HAmSO_4$ (1)	1,70	1,71	0,70
$HAmSO_4$ (2)	1.85	1,87	0,77
$HAmSO_4$ (4)	2,06	2,08	0,86
$HAmSO_4$ (8)	2,16	2,19	0,91

9. Saure schwefelsaure Magnesia.

$HMg^{1}/_{2}SO_4$ (1)	1,94	1,96	0,81
$HMg^{1}/_{2}SO_4$ (2)	2,05	2,07	0,86
$HMg^{1}/_{2}SO_4$ (4)	2,13	2,19	0,91
$HMg^{1}/_{2}SO_4$ (8)	2,22	2,25	0,93

In der letzten Columne stehen die Verhältnisse $\frac{k'}{k}$ gegen reine Schwefelsäure von gleicher Concentration, die gleichzeitig den Antheil frei gebliebener Säure ausdrücken. Man sieht, wie dieser Antheil überall mit der Verdünnung zunimmt, wie ferner die Bindung der Schwefelsäure durch neutrales Sulfat in der Reihe Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia eine abnehmende ist. Den gleichen Schluss hatte ich aus meinen volumchemischen Versuchen gezogen[1]); die Volumänderungen bei besprochener Reaction sind:

Kali 7,09, Natron 6,32, Ammon 5,14, Magnesia 4,04.

Erwähnenswerth ist ferner, dass bei gleichzeitiger Wirkung von Salzsäure und Schwefelsäure die Schwefelwasser-

1) Dies. Journ. [2] **16**, 417.

stoffmenge dieselbe ist, welche beiden Einzelwirkungen entspricht.

10. Salzsäure + Schwefelsäure.

		Berechnet.
$2\,HCl$ (1) + H_2SO_4 (2)	3,27	3,30
$2\,HCl$ (2) + H_2SO_4 (4)	3,09	3,09
$2\,HCl$ (4) + H_2SO_4 (8)	2,97	2,93
$2\,HCl$ (8) + H_2SO_4 (16)	2,82	2,79

Die mitgetheilten Beispiele werden genügen, die Anwendbarkeit der Methode zu zeigen. Die ausführliche Bearbeitung einzelner Probleme der Affinitätslehre mittelst derselben bleibe späteren Abhandlungen vorbehalten.

Dorpat, Mai 1879.

Notiz über Kyanäthin;

von

Ernst von Meyer.

Das aus dem Cyanäthyl durch Einwirkung von Natrium entstehende Kyanäthin ist hinsichtlich seines chemischen Verhaltens noch so wenig erforscht, dass eine Untersuchung desselben mit dem besonderen Zweck, seine chemische Constitution aufzuklären, wünschenswerth erscheint. — Wenn ich aus einer noch unvollendeten Arbeit über diesen Gegenstand hier einige Notizen mittheile, so leitet mich dabei der Wunsch, dass mir die Bearbeitung dieses kleinen Gebietes für einige Zeit überlassen werden möge, nachdem Hr. Prof. Dr. Otto, von welchem eine Untersuchung des Kyanäthins ebenfalls in Aussicht genommen war, mir bereits zugesagt hat, seine Versuche auf einzelne Punkte zu beschränken, welche ich selbstverständlich nicht berühren werde.

Sorgfältige und zahlreiche Versuche über die Bildungsweise dieser Base leiteten mich zu einer ergiebigen Darstellungsmethode derselben; auch sind dabei manche neue Gesichtspunkte gewonnen worden. — Um der Lösung der Frage

nach der chemischen Constitution des Kyanäthins näher zu treten, habe ich dessen chemisches Verhalten nach verschiedenen Richtungen hin geprüft. Die Einwirkung von Jodäthyl (und von Acetylchlorid) auf dasselbe führt zu dem Ergebniss, dass das Kyanäthin sich wie eine tertiäre Base verhält.

Bemerkenswerth ist die Einwirkung von mässig verdünnter Schwefelsäure (oder wässriger Salzsäure) auf Kyanäthin. Erhitzt man dieses damit auf 180° bis 200°, so wird es unter Abspaltung von Ammoniak und Eintritt der Elemente von Wasser in eine neue, schön krystallisirende, sauerstoffhaltige Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{14}N_2O$ umgewandelt. Dieselbe ist, gleich dem Kyanäthin, einsäurig, bildet leicht lösliche, schön krystallisirende Salze und verspricht, durch ihre Reactionsfähigkeit interessante weitere Producte zu liefern. — Ich bin zunächst mit der Untersuchung ihres Verhaltens zu Jodäthyl, Acetylchlorid und Fünffach-Chlorphosphor beschäftigt und hoffe, durch kräftig wirkende Agentien daraus noch einfacher zusammengesetzte Spaltungsproducte des Kyanäthins zu gewinnen.

In ähnlicher Richtung, wie oben angegeben, werden Versuche über das dem Kyanäthin entsprechende Kyanmethin von Hrn. von Wilm im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 10. Juni 1879.

Ueber die Zusammensetzung und Basicität der Unterschwefelsäure.

In meinem kurzen Lehrbuche der anorganischen Chemie habe ich S. 196 die Unterschwefelsäure so, wie sie gegenwärtig fast allgemein aufgefasst wird, als zweibasische Säure beschrieben, und sie als Disulfoxyl mit dem Dicarboxyl, der Oxalsäure, verglichen. Mit dem Namen „Sulfoxyl" bezeichne ich das einwerthige Radical: SO_2OH, welches durch Ver-

einigung des sechswerthigen Schwefelatoms mit zwei Atomen Sauerstoff und einem Atom Hydroxyl entsteht. Als Product der Vereinigung zweier Atome Sulfoxyl resultirt das Disulfoxyl $\begin{matrix} SO_2OH \\ SO_2OH \end{matrix}$, die Unterschwefelsäure, gerade so wie zwei Atome Carboxyl $\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ die Oxalsäure zusammensetzen.

Niemand bestreitet, dass die Oxalsäure eine zweibasische Säure ist, denn sie bildet neben neutralen auch saure Salze, ferner neutrale Salze mit verschiedenen Basen; sie liefert neben neutralen Aethern Aethersäuren, neben Oxamid Oxaminsäure u. s. w.

Wie ich a. a. O. S. 198 hervorgehoben habe, sind gleiche Argumente für die Annahme, dass die Unterschwefelsäure eine zweibasische Säure sei, nicht beigebracht worden. Ich habe neuerdings von meinen Schülern wiederholt Versuche machen lassen, ein saures Salz der Unterschwefelsäure oder ein neutrales Salz mit zweierlei Basen, eine Aethersäure oder eine Aminsäure derselben darzustellen, aber ohne Erfolg.

Dies bestärkt mich mehr und mehr in der ebendaselbst ausgesprochenen Vermuthung, dass die Unterschwefelsäure zwar das Radical SO_2 enthält, aber nur mit einem Atom Hydroxyl verbunden, oder, präciser ausgedrückt, mit nur einem Atom Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff copulirt: $(SO_2)OH$, dass sie demnach, wie ursprünglich Berzelius sich vorstellte, eine einbasische Säure ist, und dass in dieser einbasischen Säure der Schwefel als fünfwerthiges Element fungirt.

Ist jetzt auch die Zeit vorbei, wo das Dogma von der constanten Valenz der elementaren Atome den Sinn der Chemiker gefangen hielt, und wo der Schwefel in allen seinen Verbindungen nur als zweiwerthiges Element auftreten sollte, so wird es doch Manchem noch schwer — ich schliesse das aus den Unterhaltungen mit anderen Chemikern — sich mit der Vorstellung vertraut zu machen, dass der Schwefel, den wir

zwei-, vier- und sechswerthig in seinen Verbindungen anzunehmen gewohnt sind, auch als fünfwerthiges Element wirke. Indessen man wird sich mit der Zeit auch an diese Vorstellnug gewöhnen; wenn Thatsachen sprechen, treten Vorurtheile zurück.

Dass das Radical SO_2 in der Schwefelsäure zweiwerthig, in der Unterschwefelsäure einwerthig ist, erscheint nicht befremdlicher, als die Erfahrung, dass das Zinn in den Zinnidverbindungen als vierwerthiges, in den Zinnürverbindungen als zweiwerthiges Metall fungirt.

Vielleicht nimmt der eine oder andere Chemiker von dieser kurzen Bemerkung Veranlassung, die Frage nach der Zusammensetzung und Basicität der Unterschwefelsäure auf's Neue einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

H. Kolbe.

Ueber Nitroessigsäureäther;

von

Forcrand.[1]

Nachdem schon oft Versuche zur Gewinnung von Nitroessigsäure oder ihrer Salze resp. Aether ohne Erfolg angestellt worden waren, ist es Forcrand gelungen, mittelst einer einfachen Reaction, nämlich durch Wechselwirkung von monobromessigsaurem Aethyl[2]) und von salpetrigsaurem

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 88, 974.

[2]) Es ist bemerkenswerth, dass die Bromessigsäure oder ihre Aether zu mancherlei Umsetzungen sich besser eignet, als Chlor- und Jodessigsäure. Man darf daran erinnern, dass Monobromessigsäure leichter und glatter von Ammoniak in Amidoessigsäure umgewandelt wird, als Monochloressigsäure. Ferner hat sich aus den Untersuchungen von Crom-Brown und Letts (Edinb. Transactions 28, 571) ergeben, dass die Bromessigsäure, nicht aber Chlor- und Jodessigsäure, sich mit Methylsulfid zu einer Sulfinverbindung (dem „bromwasserstoffsauren Dimethylthetin") vereinigt. Für diese besondere Wirkungsweise der Bromessigsäure fehlt bislang jede Erklärung.

E. v. M.

Silber den Aethyläther der Nitroessigsäure darzustellen, gemäss folgender Gleichung:

$$CH_2BrCOOC_2H_5 + AgONO = AgBr + CH_2NO_2COOC_2H_5.$$

Man bringt in einen Kolben, welcher im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt werden kann, vollständig trocknes, mit dem gleichen Volum Quarzsand gemengtes salpetrigsaures Silber und lässt dazu die entsprechende Menge Monobromessigäther fliessen. Die Einwirkung beider tritt sofort ein; immer beobachtet man dabei wenig salpetrige Dämpfe, welche auf eine gleichzeitige Zersetzung hinweisen. Ist das Product gleichmässig gelb, so destillirt man ab und fängt das gegen 150° Uebergehende auf.

Diese Fraction besteht wesentlich aus nitroessigsaurem Aethyl, welches übrigens bei jeder Destillation eine geringe partielle Zersetzung erleidet. Dasselbe ist ein in seinem Geruch an Salpeteräther erinnerndes Liquidum von 1,133 spec. Gewicht bei 0°; es siedet zwischen 151° und 152°.

Dass dies Product wirklich nitroessigsaures Aethyl ist, geht aus seinem Verhalten bei der Reduction hervor. Bringt man den Aether in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure, so tritt eine lebhafte Reaction unter Erwärmen ein. Nachdem aus der Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt ist, enthält sie salzsaure Amidoessigsäure, deren Entstehung aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$\underbrace{CH_2NO_2COOC_2H_5}_{\text{Nitroessigs. Aethyl.}} + 3H_2 + HCl = CH_2NH_2COOH . HCl + H_2O + C_2H_5OH.$$

Durch Behandeln der obigen, zinnfreien Lösung mit frisch bereitetem Silberoxyd wurde das amidoessigsaure Silber in perlmutterglänzenden, am Lichte sich schwärzenden Krystallen gewonnen, und seine Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt.

ge-

am
ıes,
rig-
ıno-
fort
pfe,
das
ıngt

rem
ge-
in
von
52°.
ist,
ingt
ıure,
ach-
stoff
ıure,
t:

mit
ıure
ıden
die

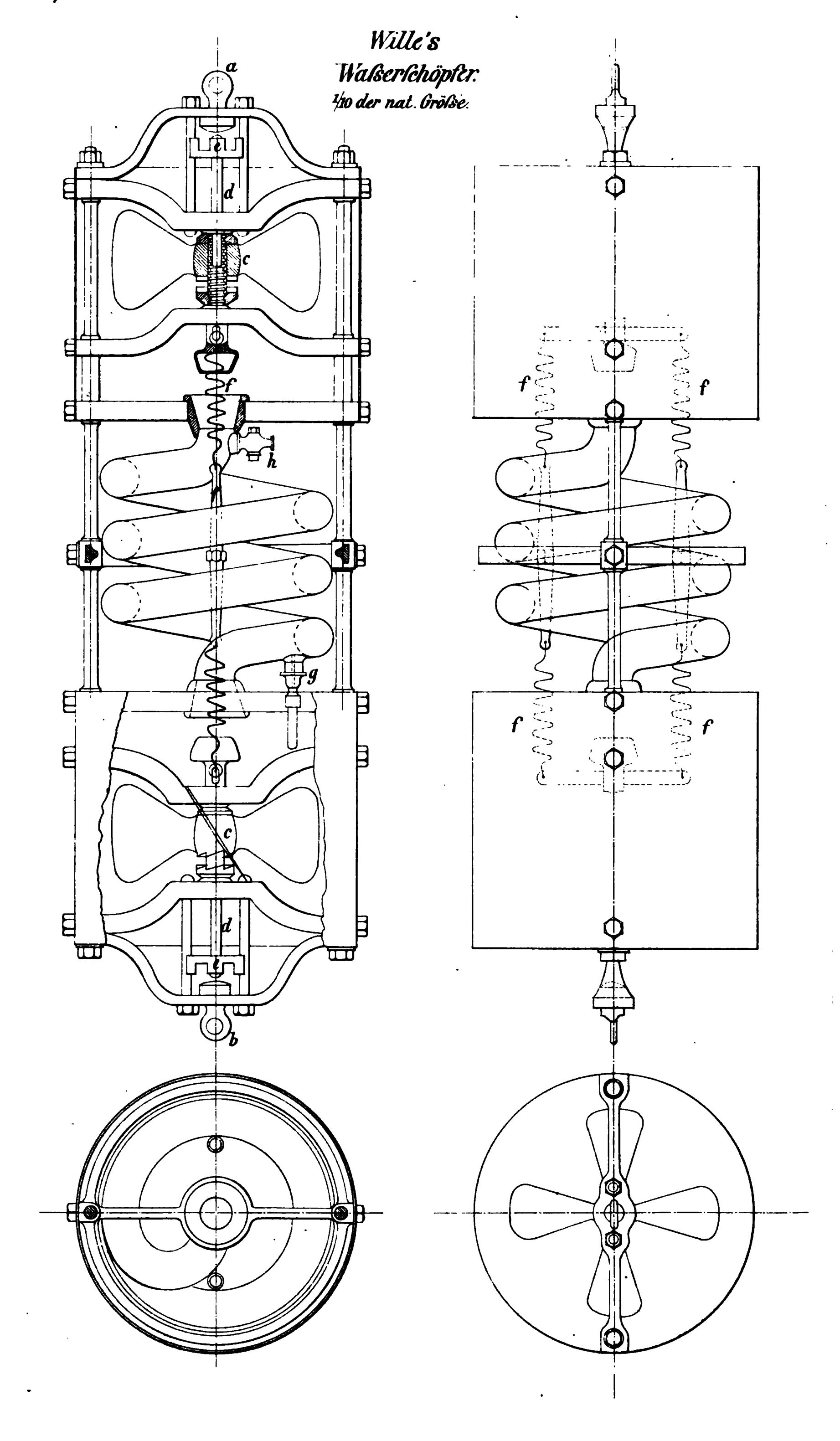
Fig. 1.

(a) (b) (a)

Fig. 3.



Lith v Eschebach & Schäfer, Leipzig.



Wille's Wasserschöpfer.
1/10 der nat. Grösse.
a
b
c
d
e
f
g
h

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

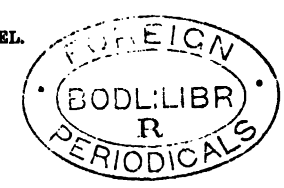
HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 20.

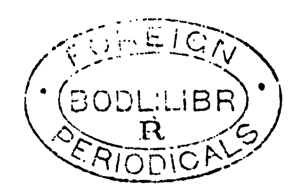
MIT EINER FIGURENTAFEL.



LEIPZIG, 1879.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



INHALT

des zwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites, drittes und viertes Heft.

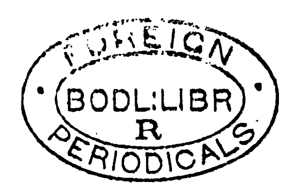
(10. August 1879.)

Fünftes, sechstes, siebentes und achtes Heft.

(13. October 1879.)

Neuntes und zehntes Heft.

(11. November 1879.)



Ueber die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole und der Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Constitution der letzteren;

von

Peter Claesson.

I. Ueber die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole.

Diese Verbindungen sind nur unvollständig gekannt. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die mehrsäurigen Alkohole werden Aetherschwefelsäuren erhalten, deren Salze löslich und unkrystallisirbar sind, aber die Zusammensetzung der so gewonnenen Säuren entspricht nicht dem Sättigungswerthe der Alkohole. Dieses ist natürlich und steht in Zusammenhang mit den Verhältnissen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die einsäurigen Alkohole, wo die Reaction auch nicht vollständig ist. Das bei der Reaction sich bildende Wasser hindert in beiden Fällen die Vollendung der Einwirkung. In einer früheren Abhandlung [1]) habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole die Reaction vollständig ist. Sie vollzieht sich nach der Gleichung: $HO SO_2 Cl + ROH = HO SO_2 OR + HCl$. Ich werde hier zeigen, dass dieses auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die mehrsäurigen Alkohole der Fall ist. Auch hier werden Aethersäuren gebildet, deren Zusammensetzung in der That der Säurigkeit der Alkohole entspricht.

Chlorsulfonsäure löst mit Leichtigkeit die mehrsäurigen Alkohole, aber die Energie, mit welcher die Lösung geschieht,

---

1) Dies. Journ. [2] **19**, 231.

und die Wärmeentwicklung, welche mit derselben verbunden ist, nehmen ab, je höher die Säurigkeit des Alkohols ist. In keinem Falle tritt dabei Zersetzung oder Dunkelfärbung ein. Die wässrigen Lösungen der vollständig gesättigten Aetherschwefelsäuren werden bei gewöhnlicher Temperatur Anfangs rasch, nachher langsamer zersetzt, unter Abgabe von Schwefelsäure und Bildung von Aetherschwefelsäuren niedrigeren Sättigungsgrades. Mannithexaschwefelsäure z. B. geht in einem Tage in Mannittetraschwefelsäure über. Beim Erwärmen verdünnter Lösungen werden alle diese Aetherschwefelsäuren zersetzt unter Regeneration des Alkohols. Die Salze der Aetherschwefelsäuren sind im Allgemeinen entweder amorph und dann äusserst leicht löslich, oder auch krystallisirbar und dann gewöhnlich schwer oder gar nicht löslich.

Im Nachstehenden werde ich die Darstellung und Eigenschaften der Aetherschwefelsäuren des Aethylenalkohols, des Glycerins, Erythrits, Mannits und Dulcits beschreiben.

Glycolmonoschwefelsäure.

Das Einzige, was man von dieser Aethersäure des Aethylenalkohols kennt, stützt sich auf Simpson's[1]) Versuche. Derselbe erhitzte ein Gemisch von Glycol und Schwefelsäure bis zu 150°, verdünnte mit Wasser, neutralisirte die Lösung mit kohlensaurem Baryt und dampfte bis zur Syrupconsistenz ab, wobei nach dem Abkühlen eine weisse Salzmasse von der Zusammensetzung $C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ O\,SO_2\,O\,Ba_{1/2} \end{matrix}$ resultirt. Das eine Hydroxyl war somit intact geblieben.

Glycoldischwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Aethylenalkohol auf Chlorsulfonsäure wird Glycoldischwefelsäure gebildet, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:

Völlig reines Glycol, aus Aethylenbromid durch Kochen

1) Ann. Chem. Pharm. **112**, 146.

mit einer Lösung von kohlensaurem Kali dargestellt, wurde tropfenweise zu der mit Eis abgekühlten Chlorsulfonsäure gesetzt, bis eine Probe des Productes ohne Explosion von Wasser aufgenommen wurde, oder mit anderen Worten, bis die Chlorsulfonsäure zersetzt war, was dann eintrifft, wenn zu 2 Mol. Chlorsulfonsäure etwa 1 Mol. Glycol zugesetzt war. Jedem Tropfen Glycol folgt starke Chlorwasserstoffentwicklung. Nachdem die Reaction beendigt war, wurde die vollständig wasserklare Masse gelinde erwärmt unter gleichzeitigem Evacuiren, um den darin gelösten Chlorwasserstoff so vollständig als möglich zu entfernen. In dieser Weise wurde eine Flüssigkeit von ähnlicher Consistenz, wie Glycerin erhalten, die, unlöslich in Aether, erst beim Erhitzen auf 160° zersetzt wurde, und weder durch starkes Abkühlen, noch durch längeres Stehen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie wurde darauf mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Da beim Zusatz von Wasser starkes Erhitzen eintrat, so wurde die Verdünnung in der Weise ausgeführt, dass die Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters auf Eisstücke getröpfelt wurde, wodurch man jede Erhitzung vermied.

Die Lösung des Barytsalzes wurde in gelinder Wärme concentrirt. Beim Abkühlen krystallisirt das Salz in haarfeinen verfilzten Nadeln.

Für die Analyse wurde das Salz noch einmal umkrystallisirt, so völlig chlorfrei erhalten und schliesslich über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

1) 0,996 Grm. gaben 0,221 Grm. CO_2.
2) 0,819 Grm. gaben 0,487 Grm. $BaSO_4$.
3) 0,7417 Grm. gaben 0,4395 Grm. $BaSO_4$.

Nach der Formel $Ba\begin{matrix}OSO_2O\\OSO_2O\end{matrix}C_2H_4 + 2H_2O$ ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und erhaltenen Werthen folgende:

	Berechnet.		Gefunden.	
Ba	137	34,86	34,96	34,84
C_2	24	6,11	6,05	—
H_8	8	2,04	—	—
S_2	64	16,28	—	—
O_{10}	160	40,71	—	—
	393	100,00		

Erhitzt man eine concentrirte Lösung des Salzes auf dem Wasserbade, so wird sie sauer und setzt schwefelsauren Baryt ab.

Mit Ausnahme des eben erwähnten Barytsalzes, sowie des Kali- und Bleisalzes krystallisiren die übrigen Salze der Säure entweder nicht oder höchst undeutlich.

Das Kalisalz krystallisirt in silberglänzenden Massen, welche aus dünnen Prismen bestehen, ist wasserfrei und wird nicht einmal beim Erhitzen auf 150° zersetzt. Es ist ebenso wie die übrigen Salze in Alkohol unlöslich.

0,469 Grm. gaben 0,273 Grm. K_2SO_4 = 26,12 pCt. K; für das wasserfreie Salz werden berechnet 26,22 pCt. K.

Folgender Versuch zeigt, dass die in Rede stehende Säure wirklich eine Aethersäure ist.

10 Grm. Aethylenalkohol wurden in Chlorsulfonsäure gelöst, wonach das Gemenge mit Wasser verdünnt und nach 12stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wurde. Nach Filtriren und Verdampfen des Filtrats bis zur Trockne wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach nochmaligem Verdunsten und Aufnahme mit Alkohol wurde destillirt, wobei 5 Grm. bei 197° siedenden Glycols erhalten wurden.

Aethylenalkohol reagirt somit auf Chlorsulfonsäure laut folgender Gleichung: $C_2H_4.O_2H_2 + 2HOSO_2Cl = 2HCl + (HOSO_2O)_2C_2H_4$.

Glycerinmono-, di- und tri-schwefelsäure.

Die bei der Lösung des Glycerins in Schwefelsäure erhaltene Säure ist nach Pelouze[1]) eine Monoäthersäure, $HOSO_2O.C_3H_5.O_2H_2$.

Chlorsulfonsäure giebt mit Glycerin die vollständige Glycerintriätherschwefelsäure $(HOSO_2O)_3C_3H_5$.

Das im Handel vorkommende reine Glycerin wurde erst durch Erhitzen im Vacuum wasserfrei gemacht. Es wurde nachher in der Weise zu Chlorsulfonsäure gebracht, dass

[1]) Ann. Chim. Phys. 19, 210.

das Ende eines Glasstabes damit überzogen und in die Säure hereingeführt wurde. Das Glycerin löst sich rasch unter Entwicklung von Salzsäure auf. Als die wasserklare Masse dickflüssig war, und die Reaction anfing träge zu werden, wurde mit dem Zusatz des Glycerins aufgehört.

Nach längerer oder kürzerer Zeit, je nach der Concentration, krystallisirt die entstandene Glycerinschwefelsäure in glänzenden Massen von kleinen Prismen, und das Ganze wird bei hinlänglicher Concentration fest. Die krystallisirte Substanz wurde danach aus dem Gefäss herausgenommen und geschwind auf einer erst ausgeglühten und über Schwefelsäure erkalteten porösen Thonscheibe ausgebreitet. Diese wurde dann in einer Glocke über Schwefelsäure gesetzt, wonach die überschüssige Chlorsulfonsäure geschwind und vollständig absorbirt wird, und die gebildete Aethersäure als eine trockne schneeähnliche Masse zurückbleibt.

1) 1,3535 Grm. gaben 2,905 Grm. $BaSO_4$.
2) 1,025 Grm. gaben 0,388 Grm. CO_2 und 0,226 Grm. H_2O.
3) 0,9185 Grm. gaben 0,350 Grm. CO_2 und 0,223 Grm. H_2O.

Nach der Formel $(HOSO_2O)_3C_3H_5$ ist die Uebereinstimmung folgende:

		Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
C_3	36	10,84	—	10,32	10,39
H_8	8	2,41	—	2,44	2,69
S_3	96	28,91	29,47	—	—
O_{12}	192	57,84	—	—	—
	332	100,00			

Ausserdem enthielt die Säure 1,81 pCt. Chlor, welches wohl zum grössten Theil als freier Chlorwasserstoff darin enthalten war.

Glycerintrischwefelsäure verträgt nur geringe Erhitzung und wird dabei unter Bildung einer schwarzen humusähnlichen Masse zersetzt.

Die Säure absorbirt mit grösster Begierde Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Dieselbe geht bei der Lösung leicht in eine Säure von niedrigerem Sättigungsgrad über. Um dies zu

verhindern, wurde die Säure, mit Schnee gemengt, durch kohlensauren Baryt neutralisirt, und das Filtrat mit einer hinreichenden Menge absolutem Alkohol versetzt, wobei das Salz sich als eine ölähnliche Masse abschied. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wurde so lange repetirt, bis das Salz chlorfrei war. Hierauf wurde es wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt, wobei es feste Form annahm. Durch Pulverisiren unter Alkohol wurde es schliesslich als ein feines, weisses, sandiges Pulver erhalten, welches im Vacuum längere Zeit getrocknet wurde.

1) 0,793 Grm. gaben 0,204 Grm. CO_2 und 0,101 Grm. H_2O = 7,01 pCt. C und 1,41 pCt. H.

2) 0,632 Grm. gaben 0,409 Grm. $BaSO_4$ = 38,05 pCt. Ba.

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Kohlenstoff ist hiernach 3 At. C, 1,43 At. Ba, mithin nahezu das für glycerinätherschwefelsauren Baryt berechnete.

Verfährt man nicht so vorsichtig beim Lösen der Säure in Wasser oder lässt man die mit Wasser verdünnte Säure einen Tag über stehen, so erhält man das Barytsalz der Glycerindiätherschwefelsäure, das im Uebrigen ganz dieselben Eigenschaften hat, wie das vorerwähnte Salz.

Die anderen Salze der Glycerintri- und dischwefelsäure sind eben so wenig krystallisirbar, wie das Barytsalz. Beim Eintrocknen im Vacuum werden sie in gummiähnlichen, oft halb durchsichtigen und hornartigen Massen erhalten, die an der Luft geschwind zerfliessen. Von Alkohol werden sie, wie bereits erwähnt, als öl- oder terpentinähnliche Massen gefällt.

Durch Erwärmen mit Wasser geht die Glycerintrischwefelsäure schliesslich in Glycerin und freie Schwefelsäure über. Um dieses zu zeigen, wurde die krystallisirte Säure in Wasser gelöst, und die Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt, zur Trockne im Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine dickflüssige, süss schmeckende Flüssigkeit zurück, die deutliche Acroleïnreaction gab und

beim Erhitzen im Vacuum langsam verdunstete, alles Eigenschaften, die für Glycerin charakteristisch sind.

Erythritmonoschwefelsäure.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Erythrit ist von Hesse[1]) untersucht. Erythrit wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nach vorhergegangenem Erwärmen bis zu 60°, mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat neutralisirt. Das Filtrat wurde in gelinder Wärme, schliesslich über Kalk, verdunstet, wonach eine amorphe Masse zurückblieb, die analysirt wurde. Baryt- und Kalksalze wurden aus dem Bleisalz dargestellt und hatten dieselben Eigenschaften wie dieses. Für das Bleisalz wurde die Formel $C_6H_{22}Pb_3S_6O_{28} + 12\,H_2O$ aufgestellt, für die Baryt- und Kalksalze die analoge Formel + 6 Mol. Wasser.

Hiernach stehen der Kohlenstoff- und Metallgehalt im Verhältniss von 4 : 0,7 zu einander, das heisst die Säure war wesentlich eine Monoätherschwefelsäure, verunreinigt mit einer Diäthersäure. Was den gefundenen Wassergehalt betrifft, so ist es offenbar unrichtig, denselben Krystallwasser zu nennen, da die physikalische Beschaffenheit des Salzes ein vollständiges Trocknen in der Weise, wie Hesse es angegeben hat, nicht erlaubt.

Erythrittetraschwefelsäure.

Beim Lösen des Erythrits in Chlorsulfonsäure wird die vollständige Aethersäure, Erythrittetraschwefelsäure, gebildet.

Erythrit wird in Chlorsulfonsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff leicht und ohne die geringste Färbung gelöst. Die entstandene Aethersäure krystallisirt unmittelbar nach dem Auflösen des Erythrits und wird vom Ueberschuss der Chlorsulfonsäure in derselben Weise befreit, wie die krystallisirte Glycerinschwefelsäure. Man gewinnt sie dabei als eine schneeweisse Masse von kleinen prismatischen Kry-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 117, 327.

stallen, die an der Luft schnell zerfliessen. Bei der damit vorgenommenen Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

1) 0,654 Grm. gaben 1,368 Grm. $BaSO_4$.

2) 0,6315 Grm. gaben 0,231 Grm. CO_2 und 0,128 Grm. H_2O.

Das Resultat der Analyse zeigt, dass es Erythrittetraschwefelsäure ist $(HOSO_2O)_4C_4H_6$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	10,86	9,98
H_{10}	10	2,26	2,25
S_4	128	28,96	28,72
O_{16}	256	57,92	—
	442	100,00	

Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade mit vielem Wasser wird Erythrit regenerirt. Es wurde nämlich nach Neutralisation mit kohlensaurem Barium, Filtration und Verdampfung bis zur Trockne ein Syrup erhalten, der bald krystallisirte; die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt des Erythrits.

Kalisalz, $(KOSO_2O)_4C_4H_6 + 4H_2O$. Die freie Säure wurde in eiskaltem Wasser gelöst, und die Lösung mit Kalihydrat neutralisirt, wonach das Kalisalz in Folge seiner Schwerlöslichkeit sogleich auskrystallisirte. Das Salz wurde wieder in warmem Wasser gelöst, und die Lösung zum langsamen Abkühlen hingesetzt, wobei das Salz in wasserklaren, sechsseitigen Tafeln anschiesst. Es ist in warmem Wasser leicht, in kaltem dagegen beinahe unlöslich. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser ohne tiefergehende Zersetzung.

1) 0,714 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,075 Grm. Gewichtsabnahme und 0,372 Grm. K_2SO_4.

2) 0,8515 Grm. gaben 0,227 Grm. CO_2 und 0,203 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	7,20	7,27
H_{14}	14	2,10	2,64
O_{20}	320	48,02	—
S_4	128	19,21	—
K_4	156,4	23,47	23,38
$4H_2O$	72	10,80	10,50
	666,4	100,00	

Barytsalz, $(Ba_{1/2}OSO_2O)_4C_4H_6 + 4H_2O$. Erythrittetraschwefelsäure zeigt zu Barytsalzen ein ganz eigenthümliches Verhalten. Wird die freie Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so geht keine Spur von dem Baryt in Lösung über. Man erhält ein in Wasser und Säuren unlösliches Salz dieser Säure. Sogar eine Lösung von Chlorbarium wird von der Säure, ebenso wie von Schwefelsäure selbst gefällt. Versetzt man dagegen eine warme Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium, so erscheint kein Niederschlag, aber nach Verlauf einer Zeit krystallisirt gleichzeitig das Kali- und Barytsalz der Säure, das letztere in kugelförmigen Massen von kleinen, in Wasser völlig unlöslichen Nadeln. Rein und deutlich krystallisirt erhält man das Barytsalz, wenn die gemengten Lösungen von dem Kalisalz und überschüssigen Chlorbarium auf dem Wasserbade in einem Kolben erwärmt werden. Das Barytsalz setzt sich dann allmählich in deutlichen, in Wasser und Säuren unlöslichen Prismen ab. Getrocknet und analysirt lieferte das Salz folgende Werthe:

1) 0,834 Grm. gaben 0,502 Grm. $BaSO_4$.

2) 0,624 Grm. gaben 0,138 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	6,12	6,03
H_{14}	14	1,78	2,01
S_4O_{20}	448	57,15	—
Ba_2	274	34,95	35,39
	784	100,00	

Obwohl erythrittetraschwefelsaurer Baryt in Wasser völlig unlöslich ist, so setzt sich doch das Kalisalz dieser Säure sehr langsam mit Chlorbarium um. Aus gemischten Lösungen des Kalisalzes und anderer Metallsalze krystallisirt das Kalisalz unverändert aus. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten zum essigsauren Blei. Sei es, dass die freie Erythritschwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt oder mit essigsaurem Bleioxyd versetzt wird, so wird ein vollständig unlösliches Bleisalz gefällt, aber in einer gemischten Lösung des Kalisalzes und essigsauren Bleies tritt weder Fällung, noch Umsetzung ein, sondern das Kalisalz

krystallisirt beim Erkalten wieder vollständig aus. Ich kann keine andere Gründe für diese Eigenthümlichkeiten angeben, als die Eigenschaft der Erythrittetraschwefelsäure, eine mit Schwefelsäure gleich starke Säure zu sein, sowie die beinahe vollständige Unlöslichkeit des Kalisalzes in kaltem Wasser.

Die übrigen Salze der Erythrittetraschwefelsäure sind mit Ausnahme des Silbersalzes, das schwer löslich ist, in Wasser leicht löslich.

Mannittrischwefelsäure.

Durch Lösen von Mannit in Schwefelsäure erhielt Favre[1]) nach Neutralisation des Productes mit Kalk und Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag von der Zusammensetzung von $4 PbO, 2 SO_3, C_6 H_{10} O_4$. Durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd entsteht nach Berthelot[2]) ein Niederschlag von der Zusammensetzung: $5 PbO, 2 SO_3, C_6 H_{10} O_4$. Knop und Schnederman[3]) neutralisirten eine Lösung von Mannit in Schwefelsäure nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser durch kohlensauren Baryt und liessen die so erhaltene Lösung in gelinder Wärme eintrocknen, wobei eine gummiähnliche Masse resultirte. Die Atomverhältnisse waren 6 At. C : 1,47 At. Ba : 3,08 At. S. Nach diesen Analysen war Favre's und Berthelot's Säure eine Mannitdischwefelsäure, Knop's und Schnederman's eine Trischwefelsäure.

Mannithexaschwefelsäure.

Wie die vorhergehenden mehrsäurigen Alkohole löst sich Mannit in Chlorsulfonsäure unter Salzsäureentwicklung und ohne die geringste Färbung oder tiefere Zersetzung auf. Die Lösung geht im Anfange rasch vor sich, wird aber mit

---

1) Ann. Chim. Phys. **11**, 77.
2) Daselbst **47**, 336.
3) Ann. Chem. Pharm. **51**, 132.

zunehmender Concentration bedeutend verlangsamt, daher sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt würde, was ohne Gefahr einer Zersetzung geschehen kann. Die bei der Lösung stattfindende Wärmeentwicklung ist kaum fühlbar.

Aus der Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure kann Mannit durch Verdünnung mit Wasser und längeres Erwärmen dieser Lösung regenerirt werden. Nach darauf folgender Neutralisation mit kohlensaurem Baryt, Filtration, Abdampfen bis zur Trockne und Extrahiren mit siedendem Alkohol krystallisirt der Mannit beim Abkühlen in nadelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt mit dem des Mannits übereinstimmt.

Die Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure liess sich in keinerlei Weise zum Krystallisiren bringen. Da somit die gebildete Mannitschwefelsäure nicht in reiner Form erhalten werden konnte, so wurde sie in der Weise mit Wasser verdünnt, dass ich die Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure tropfenweise über Eisstücke flisssen liess, wodurch jede Spur von Wärmeentwicklung vermieden wurde. Die so gewonnene Lösung wurde nachher unmittelbar mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, darauf filtrirt.

Barytsalz, $(Ba_{1/2}OSO_2O)_6C_6H_8 + 5H_2O$. Wird die so erhaltene wasserklare Lösung des Barytsalzes mit absol. Alkohol in hinreichender Menge versetzt, so wird dadurch das Salz als ein Oel gefällt. Auf diese Weise dargestellt, hat es die Eigenthümlichkeit, von selbst in eine krystallinische, in Wasser und Säuren absolut unlösliche Modification überzugehen. Nach dieser Methode habe ich vier Mal das Salz dargestellt und immer mit demselben Resultat. Dieser Uebergang ist sehr in die Augen fallend, wenn man die weingeistige Flüssigkeit von dem ölartigen Salze abgiesst und letzteres mit einem Glasstabe etwas umrührt. Kleine feste Partikel fangen dann an, sich in dem Oel zu zeigen, und beinahe momentan ist Alles in ein grobkrystallinisches Pulver umgewandelt. Dasselbe tritt ein, wenn zu dem gefällten Oele Wasser gesetzt wird. Auch wenn die Lösung des Barytsalzes auf dem Wasserbade verdunstet wird, setzt sich

dasselbe unlösliche Salz aus der Lösung allmählich in krystallinischen Krusten ab.

Ich vermag keine andere Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung anzugeben, als den Uebergang von einem amorphen in einen krystallinischen Zustand in Folge der Aufnahme von Wasser.

Das Salz wurde mit Wasser gewaschen, bis es chlorfrei war, im Vacuum getrocknet und analysirt. Die Analysen 1, 2 und 3 sind mit Präparaten ausgeführt, die durch Abdampfen einer Lösung des Salzes auf dem Wasserbade erhalten waren, 4, 5 und 6 mit einem Präparat, welches ohne jede Erwärmung mit Alkohol gefällt war.

1) 1,5415 Grm. gaben 0,917 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,924 Grm. gaben 0,206 Grm. CO_2 und 0,160 Grm. H_2O.
3) 0,409 Grm. gaben 0,245 Grm. $BaSO_4$.
4) 0,895 Grm. gaben 0,5395 Grm. $BaSO_4$.
5) 0,823 Grm. gaben 0,493 Grm. $BaSO_4$.
6) 0,7815 Grm. gaben 0,179 Grm. CO_2 und 0,121 Grm. H_2O.

Unter Benutzung obenstehender Formel des Salzes ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen folgende:

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ba_3	411	35,52	34,99	—	35,22	35,44	35,22	—
C_6	72	6,22	—	6,08	—	—	—	6,24
H_{18}	18	1,56	—	1,92	—	—	—	1,72
O_{29}	464	40,10	—	—	—	—	—	—
S_6	192	16,60	—	—	—	—	—	—
	1157	100,00						

Das Salz ist, wie bereits erwähnt, absolut unlöslich in Wasser und Säuren, von Schwefelsäure wird es nur langsam und unvollständig zersetzt, unter Bildung von schwefelsaurem Baryt und Regeneration des Mannits. Beim Erwärmen bis 100° wird es unter Schwärzung zersetzt.

Die übrigen Salze der Mannithexaschwefelsäure sind amorph und in Wasser äusserst leicht löslich. Sie werden von Alkohol als ölige Substanzen gefällt, die erst bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol feste Form annehmen. Keins

derselben zeigt, wie das Barytsalz, die Neigung, in eine unlösliche Modification überzugehen.

Das Kalksalz, nach derselben Methode wie das Barytsalz dargestellt, bildet nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol ein feines amorphes Pulver, welches mit grösster Geschwindigkeit in der Luft zerfliesst. Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Calcium war 6 At. C : 3,06 At. Ca.

Diese Untersuchungen zeigen somit, dass bei der Lösung von Mannit in Chlorsulfonsäure Mannithexaschwefelsäure $(HOSO_2O)_6C_6H_8$ gebildet wird.

Polarisation der Säure. Um das Drehungsvermögen der Mannithexaschwefelsäure zu bestimmen, wurde eine bekannte Menge reinen Mannits in Chlorsulfonsäure gelöst und diese Lösung mit derselben Säure zu einem bestimmten Volum verdünnt, wonach das Drehungsvermögen der so gewonnenen Lösung mittelst eines Strobometers bestimmt wurde. Unter Benutzung der bekannten Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha V}{lp}$ sind die Werthe folgende:

$p = 0,323$ Grm. Mannit = 1,174 Grm. Mannithexaschwefelsäure.
$V = 10$ Ccm.
$l = 1$ Dm.
$\alpha_D = + 2^0 50'$.

Hieraus berechnet sich für die Hexaschwefelsäure;

$$[\alpha]_D = + 24^0 6'.$$

Da, wie besondere Versuche zeigten, das Drehungsvermögen der freien Säure und ihrer Salze nicht merkbar differirten, wurde auch das Drehungsvermögen der Säure durch Polarisation des Kalksalzes bestimmt.

$p = 2,420$ Grm. Kalksalz = 1,694 Grm. Mannithexaschwefelsäure.
$V = 13,5$ Ccm.
$l = 2$ Dm.
$\alpha_D = + 6^0 20'$,

woraus

$[\alpha]_D = + 25^0 6'$.

Die Differenz zwischen den beiden Versuchen liegt im Bereich der Beobachtungsfehler.

Mannittetraschwefelsäure.

Lässt man eine wässrige Lösung der Mannithexaschwefelsäure etwa 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, ehe sie mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wird, oder vermeidet man nicht so sorgfältig Wärmeentwicklung beim Auflösen der Säure in Wasser, so geht die Mannithexaschwefelsäure in Mannittetraschwefelsäure über.

Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Fällen mit Alkohol erhält man das Barytsalz dieser Säure als einen im Anfange öligen Niederschlag. Diese Operationen wurden wiederholt, bis das Salz chlorfrei war, wonach es noch mit Alkohol behandelt wurde, bis es ein feinpulveriges Aussehen bekommen hatte, und darauf längere Zeit im Vacuum getrocknet. Präparate von verschiedenen Darstellungen gaben bei der Analyse folgende Resultate:

1) 1,3992 Grm. gaben 0,4465 Grm. CO_2.
2) 0,969 Grm. gaben 0,511 Grm. $BaSO_4$.
3) 0,9175 Grm. gaben 0,296 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O.
4) 1,021 Grm. gaben 0,6025 Grm. $BaSO_4$.
5) 0,8743 Grm. gaben 1,021 Grm. $BaSO_4$.
6) 1,321 Grm. gaben 0,725 Grm. $BaSO_4$.
7) 0,601 Grm. gaben 0,207 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sich folgender Procentgehalt:

	1. 2.	3. 4. 5.	6. 7.
Ba	34,57	34,69	32,32
C	8,70	8,80	9,38
H	—	1,82	2,09
S	—	16,04	—

Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Barium ist in

Anal. 1. 2.	6 : 2,08
„ 3. 4.	6 : 2,09
„ 7. 8.	6 : 1,80

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Schwefel ist in

Anal. 3. 5. 1,01 : 2,00.

Hieraus geht somit hervor, dass die Präparate von den Analysen 1, 2 und 3, 4, 5 Barytsalze der Mannittetraschwefelsäure waren, aber dass das Präparat von Analyse 7, 8

etwas Aetherschwefelsäure von einem noch niedrigeren Grad beigemengt enthielt.

Die übrigen Salze der Mannittetraschwefelsäure gleichen dem Barytsalz. Sie sind amorph, hygroskopisch und werden in trockner Form bei 100° zersetzt.

Polarisation der Säure. Das spec. Drehungsvermögen der Mannittetraschwefelsäure kann aus folgenden beobachteten Werthen berechnet werden.

$p = 2{,}836$ Grm. Barytsalz $= 1{,}802$ Grm. Säure.
$V = 10$ Ccm.
$l = 2$ Dm.
$\alpha_D = +3^0\,20'$,

woraus

$[\alpha]_D = +9^0\,9'$.

Die Tetraschwefelsäure hat somit ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen, als die Hexaschwefelsäure. Man kann auch mit dem Polariskop den gradweisen Uebergang der letzteren in die erstere verfolgen, was sich durch ein langsames Abnehmen des Drehungsvermögens kund giebt.

Dulcittrischwefelsäure.

Durch Lösen von Dulcit in Schwefelsäure erhielt Eichler eine Aetherschwefelsäure, die nach einer Analyse des Barytsalzes ein Gemenge von Dulcitdi- und trischwefelsäure war. Die Salze waren in Wasser äusserst leicht löslich und bildeten, mit Alkohol aus der Lösung gefällt, terpentinähnliche Niederschläge.

Dulcitanpentaschwefelsäure.

Dulcit löst sich, wie die früher erwähnten Alkohole, in Chlorsulfonsäure, aber hieraus kann Dulcit nicht regenerirt werden, sondern man erhält dabei Dulcitan. Wird nämlich eine Lösung von Dulcit in Chlorsulfonsäure mit Wasser versetzt und die so erhaltene Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, nachher mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und zur Trockne verdampft, so entzieht Alkohol daraus einen unkrystallisirbaren Syrup, welcher in jeder

Beziehung dem Dulcitan gleicht. Aus diesem setzten sich nach mehreren Tagen kleine, aber wohl ausgebildete Krystalle von Dulcit ab. Hieraus scheint hervorzugehen, dass bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dulcit ein Molekül Wasser abgetrennt, und eine Aetherschwefelsäure des Dulcitans gebildet wird. Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des aus der Säure dargestellten Barytsalzes.

Da die Lösung des Dulcits in Chlorsulfonsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, so wurde sie in derselben Weise, wie schon bei Mannithexaschwefelsäure erwähnt, mit Wasser versetzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, welche Operation wiederholt wurde, bis das Salz chlorfrei war.

Nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol wurde es als ein hygroskopisches Pulver erhalten, das vor der Analyse längere Zeit im Vacuum getrocknet wurde.

1) 1,717 Grm. gaben 1,036 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,756 Grm. gaben 0,458 Grm. $BaSO_4$.
3) 0,8748 Grm. gaben 0,242 Grm. CO_2 und 0,129 Grm. H_2O.

Diese Resultate stimmen mit den für dulcitanpentaschwefelsaures Barium $(Ba_{1/2}OSO_2O)_5C_6H_7 + 3H_2O$ berechneten Werthen überein. Da es unmöglich ist, diese Salze bei noch so langem Verweilen im Vacuum zum völlig constanten Gewicht zu bringen, so ist das Wasser nur als mechanisch gebunden anzusehen.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
C_6	72	7,53	—	—	7,53
H_{13}	13	1,36	—	—	1,63
$O_{23}S_5$	528	55,26	—	—	—
$Ba_{2^1/_2}$	342,5	35,85	35,47	35,62	—
	955,5	100,00			

Nach den Untersuchungen von Berthelot ist auch Dulcitan als ein fünfsäuriger Alkohol anzusehen, weil er ein Pentaacetat giebt. Hieraus folgt wieder, dass Dulcitan nicht als ein Anhydrid des Dulcits im eigentlichen Sinne angesehen werden darf, sondern als eine ungesättigte Verbindung aufzufassen ist.

Das Barytsalz ist auch in sehr concentrirter Lösung ohne merkbare Einwirkung auf die Polarisationsebene.

Hiermit ist dargethan, dass die Aetherschwefelsäuren, in richtiger Weise dargestellt, eben so genau die Säurigkeit der mehrsäurigen Alkohole zeigen, wie die Acetate.

II. Ueber die Aetherschwefelsäuren der Kohlehydrate.

Die Umsetzungsproducte der Kohlehydrate durch chemische Agentien sind im Ganzen sehr wenig studirt. Ihre Stellung im System der organischen Verbindungen lässt sich dennoch mit Sicherheit bestimmen, wenn auch ihre Constitution noch nicht experimentell festgestellt worden ist.

Seit Berthelot den Zusammenhang zwischen den Kohlehydraten und den mehrsäurigen Alkoholen nachgewiesen hat, ist die vorherrschende und best gegründete Vorstellung die, dass die Glykosen fünfsäurige Alkohole sind und zugleich einen Aldehydcomplex einschliessen. Alle bisher gesammelten Erfahrungen sprechen für eine solche Auffassung.

Von den Verbindungen der Kohlehydrate sind die Acetate die am besten gekannten. Schützenberger und Naudin[1]) haben aus Traubenzucker mittelst Essigsäureanhydrid ein Di-, Tri- und Tetra-Acetylderivat dargestellt, aus Rohr- und Milchzucker ein Octacetylderivat und aus den Kohlehydraten der Cellulosegruppe Triacetylderivate. A. Colley[2]) hat mittelst Chloracetyl und Traubenzucker ein Pentaderivat dargestellt, die von ihm sog. Acetochlorhydrose, $C_6H_7O\begin{matrix}(OAc)_4\\Cl\end{matrix}$, in welcher das Chlor durch Behandlung mit Salpetersäure durch das Radical (ONO_2) ersetzt werden konnte. Von Nitraten sind wenige dargestellt worden, und diese zeigen im Allgemeinen eine mit den Acetaten übereinstimmende Zusammensetzung.

Ueber das Verhalten der Schwefelsäure zu den Kohle-

---

1) Compt. rend. 68, 814.

2) Chem. Centr. 1870, S. 178, und 1873, S. 246.

hydraten ist nur der Versuch von Peligot im Jahre 1839 bekannt. Er löste Traubenzucker in conc. Schwefelsäure, neutralisirte mit Kreide, worauf die Lösung erst mit essigsaurem Baryt und nachher mit basisch essigsaurem Blei gefällt wurde. Die letzte Fällung wurde im Vacuum schliesslich bei 170° getrocknet. Die Analyse ergab auf 6 Atome Kohlenstoff 0,24 At. Schwefel. Es geht hieraus deutlich hervor, dass der Traubenzucker bei der Lösung eine Zersetzung erlitten hatte, wodurch Verbindungen, fällbar mit basisch essigsaurem Bleioxyd, von ganz anderer Natur als die der Aetherschwefelsäuren entstanden waren.

Ich werde im Nachstehenden die Resultate mittheilen, die ich bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Kohlehydrate erhalten habe. Sie stimmen mit denen von Colley überein.

Ueber Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Die Kohlehydrate Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose werden mit mehr oder weniger Leichtigkeit in Chlorsulfonsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung gelöst, und hierbei entsteht, wie unten gezeigt werden soll, ein und dasselbe Produkt, nämlich Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Der im Handel vorkommende, sogen. chemisch reine Traubenzucker wurde so fein wie möglich pulverisirt und im Vacuum getrocknet, wonach er bei der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zeigte. So präparirt wurde er in kleinen Portionen in Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Lösung geschieht unter ruhiger Salzsäureentwicklung und ohne die geringste Färbung. Bei gesteigerter Concentration wird das Product dickflüssig, und die Lösung geht träger von Statten, daher sie zweckmässig durch gelindes Erwärmen unterstützt wird. Man darf jedoch die Erwärmung nicht zu sehr steigern oder zu viel Zucker auf einmal zusetzen. Es tritt dann leicht vollständige Zersetzung ein unter gewaltsamer Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung einer kohligen Masse. Die Lösung von Traubenzucker in dieser

Säure verhält sich ähnlich wie explosive Körper, derart, dass, wenn an einem Punkte Zersetzung eintritt, diese sich geschwind und unter starker Wärmeentwicklung durch die ganze Masse fortpflanzt. In derselben Weise, wenn auch in schwächerem Grade, verhalten sich die Lösungen der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure. Dem zufolge muss die Auflösung des Traubenzuckers, sowie die der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure immer so geleitet werden, dass die organische Substanz in kleinen Portionen zu der Säure zugesetzt wird und nicht umgekehrt. Die so gewonnene Lösung von Traubenzucker in Chlorsulfonsäure färbt sich, wenn sie concentrirt ist, in der Regel etwas dunkel. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit krystallisirt daraus bei geeigneter Concentration eine Verbindung, zuweilen in grossen, durchsichtigen, viereckigen Prismen, oftmals doch in verworrenen Krystallmassen. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, wie früher bereits erwähnt, wobei sie vollständig farblos werden.

Dieselbe krystallisirte Verbindung wird aus einer Lösung von Dextrin, Stärke und Cellulose in Chlorsulfonsäure gewonnen.

Dextrin, vorher durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, löst sich leicht in der Säure, und aus dieser Lösung krystallisirt die erwähnte Verbindung ziemlich rasch, wenn die geeignete Concentration getroffen ist.

Stärke (mit Alkohol behandelt und danach wohl getrocknet) verhält sich zu Chlorsulfonsäure in derselben Weise, wie Dextrin.

Auch Cellulose (schwedisches Filtrirpapier oder alte Leinwand durch Behandeln mit Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether gereinigt) löst sich, wiewohl etwas schwieriger, in der Säure. Die Lösungen von Stärke und Cellulose färben sich immer undurchsichtig tiefroth. Auch aus diesen Lösungen krystallisirt nach kürzerer oder längerer Zeit die erwähnte Verbindung.

Dass diese krystallisirten Verbindungen identisch sind, lässt sich mit Sicherheit aus der gleichen Zusammensetzung

und dem gleichen specifischen Drehungsvermögen derselben schliessen.

Die aus Traubenzucker gewonnene krystallisirte Verbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1) 0,765 Grm. gaben 0,364 Grm. CO_2 und 0,149 Grm. H_2O.
2) 0,908 Grm. gaben 1,693 Grm. $BaSO_4$.
3) 1,037 Grm. gaben 0,290 Grm. $AgCl$ und 1,913 Grm. $BaSO_4$.

Aus Dextrin ernaltenes Präparat gab:

4) 0,712 Grm. gaben 1,3385 Grm. $BaSO_4$.
5) 0,733 Grm. gaben 0,3425 Grm. CO_2 und 0,137 Grm. H_2O.

Aus Stärke gewonnenes Präparat gab:

6) 0,453 Grm. gaben 0,841 Grm. $BaSO_4$.
7) 0,8205 Grm. gaben 0,2655 Grm. $AgCl$.
8) 0,6165 Grm. gaben 0,280 Grm. CO_2 und 0,116 Grm. H_2O.

Aus Cellulose erhaltenes Präparat gab:

9) 0,9935 Grm. gaben 0,455 Grm. CO_2 und 0,192 Grm. H_2O.
10) 1,5395 Grm. gaben 2,842 Grm. $BaSO_4$.
11) 0,681 Grm. gaben 1,250 Grm. $BaSO_4$.
12) 0,752 Grm. gaben 0,2225 Grm. $AgCl$.

Folgende Tabelle giebt den aus diesen Analysen berechneten Procentgehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor an.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	12,97	—	—	—	12,74	—	—	12,38	12,49	—	—	—
H	2,16	—	—	—	2,25	—	—	2,09	2,14	—	—	—
S	—	25,60	25,10	25,81	—	25,52	—	—	—	25,41	25,21	—
Cl	—	—	6,91	—	—	—	8,00	—	—	—	—	7,30

Das Mittel dieser Analysen ist:

C	12,64
H	2,16
S	25,44
Cl	7,41
O	52,35
	100,00

Hieraus berechnet sich das Atomverhältniss

$$C_6 H_{12{,}31} S_{4{,}53} Cl_{1{,}19} O_{18{,}64}.$$

Da die Natur des Productes eine absolute Reinigung nicht erlaubt, so ist der Ueberschuss an Schwefel als von einer Verunreinigung durch Chlorsulfonsäure oder, vielleicht richtiger, Schwefelsäure herrührend zu betrachten. Wird somit

$HS_{1/2}O_2$ abgezogen, so erhält man als Formel der Verbindung $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$. Die für diese Formel berechneten Werthe sind:

C	13,89
H	2,12
S	24,70
O	52,45
Cl	6,84
	100,00

Die Einwirkung auf polarisirtes Licht wurde in zweierlei Weise ausgeführt. Theils wurde eine gekannte Menge der Kohlehydrate in Chlorsulfonsäure gelöst, diese Lösung mit derselben Säure bis auf ein bestimmtes Volum verdünnt und dann mit einem Strobometer untersucht; theils wurde eine bekannte Menge des krystallisirten Productes unter Abkühlung in Wasser gelöst und damit auf ein bekanntes Volum verdünnt. Das angegebene Drehungsvermögen ist das Mittel aus mehreren Versuchen, von denen jeder nicht genauer als $^1/_3{}^0$ ist. Die Zahlen folgen:

0,713 Grm. Traubenzucker von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ wurde in Chlorsulfonsäure gelöst und die Lösung polarisirt:

$p = 0{,}713$ Grm. Traubenzucker = 1,867 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
$V = 13{,}5$ Ccm.
$l = 2$ Dm.
$\alpha_D = +19^0\,50'$,

woraus:

$[\alpha]_D = +71^0\,30'$.

0,615 Grm. reines Dextrin wurde in Chlorsulfonsäure gelöst, und die Lösung polarisirt:

$p = 0{,}615$ Grm. Dextrin = 1,968 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
$V = 13{,}5$ Ccm.
$\alpha = +21^0\,15'$.
$l = 2$ Dm.,

woraus:

$[\alpha]_D = +73^0\,6'$.

Die Lösungen von Stärke und Cellulose konnten wegen der dunklen Farbe nicht polarisirt werden.

Die aus Dextrose und Chlorsulfonsäure erhaltene krystallisirte Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit der Vor-

sicht, dass die Lösung sich nicht erwärmte, und unmittelbar nachher polarisirt.

p = 1,6555 Grm. krystallis. Product = 1,4734 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 33,6 Ccm.
l = 2 Dm.
α_D = + 6° 20′,

woraus:

$[\alpha]_D$ = + 71° 48′.

Krystallisirtes Product aus Stärke wurde in derselben Weise behandelt:

p = 2,2245 Grm. krystallis. Product = 1,9785 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 33,6 Ccm.
l = 2 Dm.
α_D = + 8° 30′,

woraus:

$[\alpha]_D$ = + 72° 6′.

Krystallisirtes Product aus Cellulose gab:

p = 2,4535 Grm. = 2,1835 Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
α_D = + 19° 30′,

woraus:

$[\alpha]_D$ = + 60° 12′.

Das optische Drehungsvermögen dieser sämmtlichen Lösungen nimmt mit der Zeit ab, wird aber nach Verlauf von etwa zwei Tagen constant. Wie ich nachher zeigen will, beruht dieses auf einer ähnlichen Dissociation, wie die bei Mannithexaschwefelsäure beobachtete. Das etwas geringere Drehungsvermögen bei dem Product aus Cellulose beruht augenscheinlich darauf, dass hier schon eine partielle Zersetzung eingetreten war.

Hieraus geht hervor, dass die aus Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose erhaltenen krystallisirten Producte identisch sind.

Ich werde nun zu einer Discussion der rationellen Zusammensetzung dieser Verbindung übergehen.

Die Zusammensetzung des aus der Säure gewonnenen Barytsalzes sowohl, wie die Regeneration von Dextrose beim

Erwärmen der wässrigen Lösung der Säure zeigt, dass das Product eine Dextrosetetraätherschwefelsäure ist.

Bei Benutzung der gewöhnlichen Formel des Traubenzuckers, in welcher ein Kohlenstoffatom eine andere Function, als die übrigen hat, und in Anbetracht der obigen Angaben über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf mehrsäurige Alkohole lässt sich schliessen, dass es die vier Kohlenstoffatome sein müssen, welche am wenigsten von dem ungleich fungirenden sechsten beeinflusst werden, die mit Schwefelsäure combinirt sind. Die chemische Constitution der Dextrosetetraschwefelsäure kann also durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} CH_2\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,OH \\ CH\,O \end{array}$$

Es fragt sich nun, in welcher Weise das in den Complex eingehende Chloratom gebunden ist. Man kann sich dies auf zweierlei Weise denken. Entweder hat das Chloratom ein Hydroxyl ersetzt, welches mit Sulfuryl, SO_2, oder ein solches, das mit dem Complex CH verbunden ist.

Wenn man das Letztere annimmt, so wird die Verbindung analog zusammengesetzt sein, wie die von A. Colley erhaltene Acetochlorhydrose. Für diese Auffassung sprechen auch folgende Gründe.

Würde das in die Verbindung eingehende Chloratom an das Radical Sulfuryl gebunden sein, so wäre der Atomcomplex, $SO_2\,Cl$, durch eine gewöhnliche Aetherification unter Abtrennung von Wasser entstanden. Die bei den vorhergehenden Alkoholen gemachte Erfahrung lehrt aber, dass die Chlorsulfonsäure sich nur mit den einwerthigen Alkoholen zum kleinen Theil ätherificiren kann. Besagte Verbindung hält aber constant ein Atom Chlor.

Wäre das Chloratom mit SO_2 als $SO_2\,Cl$ gebunden, so würde die Verbindung ein unangegriffenes Hydroxyl ent-

halten, was in allen vorhergehenden Fällen gegen die Erfahrung streitet.

Schliesslich müsste in Anbetracht davon, dass die Anhydride Dextrin, Stärke und Cellulose mit Chlorsulfonsäure dasselbe Product, wie Traubenzucker geben, unter Annahme eines Complexes SO_2Cl, die Chlorsulfonsäuren hydrogenisirend wirken, was von einer solchen Säure wie diese schwerlich erwartet werden kann.

Für die Annahme des Complexes SO_2Cl spricht hauptsächlich die Thatsache, dass das Chlor so lose gebunden ist, dass die aus der Säure dargestellten Salze chlorfrei sind. Andererseits gilt dasselbe von dem Chloratom in Acetochlorhydrose, welches auch lose gebunden ist.

Aus diesen eben angeführten Gründen halte ich die Verbindung für Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,O\,SO_2\,OH \\ CH\,Cl \\ CH\,O. \end{array}$$

Dextrosetetraschwefelsäure.

Wie oben gezeigt, erhält man Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure durch Lösen von Dextrose, Dextrin, Stärke und Cellulose in Chlorsulfonsäure. Diese Verbindung zerfliesst sehr rasch an der Luft. Bei Zusatz von Wasser erfolgt eine bedeutende Wärmeentwicklung, welche von einer partiellen Zersetzung der Verbindung in freie Schwefelsäure und Aetherschwefelsäuren von niedrigerem Grad herrührt. Die hieraus durch Neutralisation erhaltenen Salze sind chlorfrei. Der Atomcomplex CHCl geht somit beim Lösen der Verbindung in Wasser in CHOH über. Erwärmt man verdünnte wässrige Lösungen der Säure längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird Traubenzucker regenerirt, was aus folgendem Versuche hervorgeht:

7,286 Grm. krystallisirte Säure, die nach der Analyse 2,115 Grm. Dextrose enthielt, wurde in Wasser gelöst, die Lösung längere Zeit erwärmt, schliesslich bis 50 Cc. verdunstet und polarisirt.

$$p = 2{,}115 \text{ Grm. Dextrose},$$
$$V = 50 \text{ Ccm.}$$
$$l = 2{,}2 \text{ Dm.}$$
$$\alpha_D = + 5^0\, 15',$$

woraus:

$$[\alpha]_D = + 56^0\, 54'.$$

Das specifische Drehungsvermögen der Dextrose ist bekanntlich $= + 53^0\, 10'$.

Die Salze der Dextrosetetraschwefelsäure sind amorph und in Wasser äusserst leicht löslich. In Alkohol völlig unlöslich, werden sie von demselben aus ihrer wässrigen Lösung als terpentinähnliche oder weiche fadenziehende Massen gefällt. Bei fortgesetzter Behandlung mit Alkohol gehen sie in ein sandiges Pulver über, das mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die verdünnten Lösungen können wenigstens ohne bedeutende Zersetzung bis zu 100^0 erhitzt werden, aber in trockner Form werden sie längst unterhalb dieser Temperatur zersetzt. In trockner Form werden sie sogar bei gewöhnlicher Temperatur von selbst zersetzt. Diese Zersetzung geht aber sehr langsam vor sich und wird erst nach längerer Zeit durch Schwärzung des Präparates bemerkbar.

Es ist schwierig, wenn nicht unmöglich, die Salze der Tetraschwefelsäure völlig frei von ätherschwefelsauren Salzen niedrigeren Grades zu bekommen. Es ist mir nicht geglückt, ein Barytsalz darzustellen, das auf 6 Kohlenstoffatome 2 Atome Ba enthielt. Der höchste Gehalt von Barium, der gefunden wurde, war $1^3/_4$ Atome, wie folgende Analyse ergiebt:

1) 0,941 Grm. gaben 0,538 Grm. $BaSO_4$ = 33,62 pCt. Ba.

2) 0,9733 Grm. gaben 1,1357 Grm. $BaSO_4$ = 16,03 pCt. S.

3) 0,6106 Grm. gaben 0,2259 Grm. CO_2 und 0,1188 Grm. H_2O = 10,08 pCt. C und 2,16 pCt. H.

Bei Polarisirung von diesem Salz wurde für die entsprechende Säure das spec. Drehungsvermögen $+ 51^0$ erhalten.

In zwei anderen Präparaten hatte noch $^1/_4\, SO_2O\, Ba^1/_2$

sich von der Verbindung abgesondert, wie folgende Analysen zeigen:

1) 1,2185 Grm. gaben 0,6795 Grm. $BaSO_4$ = 32,77 pCt. Ba.

2) 0,786 Grm. gaben 0,307 Grm. CO_2 und 0,144 Grm. H_2O.

C = 10,65 pCt., H = 2,03 pCt. Hieraus wird berechnet 6 Atome C : 1,62 At. Ba.

Dextrosetrischwefelsäure.

Lässt man die wässrige Lösung der Dextrosetetraschwefelsäure einen Tag über bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht dieselbe in Trischwefelsäure über. Die Salze dieser Säure gleichen vollständig denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. Das Barytsalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1) 0,790 Grm. gaben 0,331 Grm. CO_2 und 0,148 Grm. H_2O.

2) 0,491 Grm. gaben 0,268 Grm. $BaSO_4$.

Nach der Formel $(Ba_{1/2}OSO_2O)_3C_6H_7O.O_2.H_2 + H_2O$ ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen folgende:

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	72	11,24	11,43
H_{11}	11	1,71	2,08
S_3O_{16}	352	54,97	—
$Ba_{1\frac{1}{2}}$	205,5	32,08	31,96
	640,5	100,00	

Bei Polarisation dieses Salzes wurde erhalten:

p = 2,265 Grm. Salz = 1,485 Grm. Säure.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = +9^0 30'$,

woraus:

$[\alpha]_D = +43^0 12'$.

Es ist schon erwähnt, dass das Drehungsvermögen der Tetrasäure den ersten Tag geschwind abnimmt, dass es aber nachher constant wird. Die Ursache ist ohne Zweifel der Uebergang der Tetrasäure in Trisäure.

Die Salze der Tri-, wie der Tetraschwefelsäure zeigen die eigenthümliche Eigenschaft, dass sie erst nach längere Zeit fortgesetztem Erwärmen mit einer Lösung von über-

mangansaurem Kali oxydirt werden. Es geht hieraus hervor, was auch die Erfahrung bestätigt, dass die Aldehydgruppe von ähnlichen Oxydationsmitteln, wie dieses, nicht oxydirt werden kann, ohne dass zugleich andere Complexe einer gleichzeitigen Oxydation unterworfen werden.

Die Salze der Dextroseschwefelsäuren werden von freien Alkalien zersetzt, wobei neben anderen Producten auch schwefelsaure Salze entstehen.

Ueber die aus Inulin, Rohr- und Milchzucker hervorgehenden Aetherschwefelsäuren.

Inulin wird mit grosser Energie von Chlorsulfonsäure gelöst. Die Säure muss dabei mit Eis abgekühlt werden, sonst tritt leicht vollständige Zersetzung ein. Die so erhaltene Lösung wird bei längerem Stehen zersetzt. Doch kann, wenn die Operation vorsichtig ausgeführt wird, eine ziemlich concentrirte Lösung gewonnen werden, ohne dass tiefere Färbung oder Zersetzung eintritt.

Das hieraus in oben beschriebener Weise dargestellte Barytsalz zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

1,6715 Grm. gaben 0,9385 Grm. $BaSO_4$ = 33,01 pCt. Ba.
1,180 Grm. gaben 0,427 Grm, CO_2 = 9,87 pCt. C.

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Kohlenstoff ist hiernach: 6 At. C : 1,75 At. Ba. Das Salz hat somit ganz dieselbe Zusammensetzung, wie das aus Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure erhaltene. Man kann daraus schliessen, dass die Chlorsulfonsäure sich in analoger Weise zu Inulin oder, was dasselbe ist, zu Levulose verhält, wie zu Dextrose, und also isomere Verbindungen gebildet werden.

Die Polarisation gab folgendes Resultat:

p = 3,115 Grm. Salz = 1,972 Grm. Säure.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = + 3{,}3^0$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 11^0\,30'$.

Aus der Lösung einer bekannten Menge des Salzes wurde der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, die filtrirte

Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und bis auf ein bestimmtes Volum eingedampft. Die so erhaltene Lösung polarisirt negativ. Das daraus berechnete Drehungsvermögen für Levulose betrug — 45°. Bekanntlich dreht reine Levulose stärker negativ, aber theils war die Zersetzung der Levuloseschwefelsäure nicht vollständig, theils nahm die Lösung beim Eindampfen eine etwas gelbe Farbe an, so dass man aus dem Versuche schliessen darf, dass Levulose mit allen ihren Eigenschaften aus der Verbindung mit Schwefelsäure regenerirt wird.

Berechnet man das spec. Drehungsvermögen für Dextrose und Levulose nach der Polarisation ihrer Aetherschwefelsäuren, so erhält man für Dextrose den Werth 205,5°, für Levulose + 32,5°. Die Differenz 173° unterscheidet sich nicht viel von der Differenz 159,5° zwischen dem Drehungsvermögen der freien Dextrose und Levulose. Hieraus scheint hervorzugehen, dass beim Lösen von Dextrose und Levulose in Chlorsulfonsäure das Drehungsvermögen um gleich viele Grade nach rechts vermehrt wird.

Rohrzucker löst sich anfangs klar in Chlorsulfonsäure, aber nach einigen Stunden fängt die Lösung an, dunkel zu werden, und schliesslich wird sie zersetzt. Das aus der farblosen Lösung dargestellte Barytsalz hatte dieselbe Zusammensetzung, wie das in ähnlicher Weise aus Dextrose oder Inulin gewonnene Barytsalz.

Es ist klar, dass Rohrzucker, wie die übrigen Anhydrokohlehydrate, bei der Lösung in Chlorsulfonsäure invertirt wird, so dass ein Gemenge von Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren entsteht. Auch wurden bei der Polarisation einer Lösung von Rohrzucker in Chlorsulfonsäure Zahlen erhalten, welche ungefähr in der Mitte zwischen den für Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren erhaltenen Zahlen liegen, wie folgender Versuch zeigt.

p = 0,627 Grm. Rohrzucker = 1,900 Grm. Monochloridtetraschwefelsäure.
l = 1 Dm.
V = 10 Ccm.
$\alpha_D = + 6^0 45'$,

woraus: $[\alpha]_D = + 36^0 45'$.

Das Mittel zwischen dem spec. Drehungsvermögen der Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren ist $41^0 50'$.

Milchzucker wird, wie die übrigen Kohlehydrate, leicht in Chlorsulfonsäure gelöst, und diese Lösung hat eine ziemlich grosse Beständigkeit. Wird dabei krystallisirter, also wasserhaltiger Milchzucker angewendet, so kann die Lösung nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei Anwendung von wasserfreiem Milchzucker krystallisirt die Lösung bei hinreichender Concentration zum Theil nach kürzerer oder längerer Zeit, und die von Mutterlauge in oben beschriebener Weise befreiten Krystalle zeigten sich bei näherer Untersuchung mit denen der Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure identisch. Sowohl die Zusammensetzung, wie die Einwirkung auf polarisirtes Licht ist dieselbe. Schliesslich giebt die Verbindung beim Kochen mit Wasser eine Zuckerart, die dasselbe Drehungsvermögen besitzt wie Dextrose, was aus folgenden Versuchen hervorgeht.

0,503 Grm. gaben 0,229 Grm. CO_2 und 0,094 Grm. H_2O = 12,41 pCt. C und 2,07 pCt. H.

0,562 Grm. gaben 1,036 Grm. $BaSO_4$ = 25,31 pCt. S.

Bei der Polarisation einer wässrigen Lösung der krystallisirten Säure wurde erhalten:

p = 1,644 Grm. = 1,464 Grm. reiner Verbindung.
V = 13,5 Ccm.
l = 2 Dm.
$\alpha_D = +\ 14^0 30'$.

woraus:

$[\alpha]_D = +\ 66^0 50'$.

Bei Polarisation nach vorhergegangener Zersetzung durch Erwärmen mit Wasser wurde erhalten:

p = 3,280 Grm. = 0,952 Grm. Dextrose.
V = 50 Ccm.
l = 2,2 Dm.
$\alpha_D = +\ 2^0 15'$,

woraus:

$[\alpha]_D = +\ 54^0 54'$.

Die bei der Invertirung entstandene Dextrose ist somit in Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure umgewandelt und herauskrystallisirt, während die Galactosetetraschwefelsäure in der Mutterlauge bleibt.

Wie bekannt, hat Fudakowsky vor mehreren Jahren in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass bei der Invertirung von Milchzucker zwei verschiedene Zuckerarten, α- und β-Galactose, entstehen. Vor etwa zwei Jahren hat er eine zweite Mittheilung über diese noch nicht abgeschlossene Arbeit veröffentlicht, nach welcher die β-Galactose als Traubenzucker angesehen wird, da sie eine mit Traubenzucker ähnliche Zusammensetzung hat und bei Behandlung mit Chlor und Silberoxyd Glukonsäure giebt. Eigenthümlicher Weise hat er das Drehungsvermögen nicht angegeben.

Die oben angegebenen Versuche bestätigen die Angaben Fudakowsky's auf's Vollständigste. Die beiden Componenten des Milchzuckers sind somit isomer, und der eine ist in allen Beziehungen identisch mit Traubenzucker.

Galactose giebt somit keine krystallisirte Aetherschwefelsäure. Da es sich aber zeigte, dass das aus der Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure erhaltene Barytsalz dieselbe Zusammensetzung hat, wie der dextroseschwefelsaure Baryt, so kann in ähnlicher Weise, wie bei Levuloseschwefelsäure, gefolgert werden, dass Galactoseschwefelsäure mit Dextroseschwefelsäure isomer ist.

Hier folgt die Analyse eines Barytsalzes, welches aus der Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure erhalten wurde.

0,761 Grm. gaben 0,430 Grm. $BaSO_4$ = 33,22 pCt. Ba.

0,919 Grm. gaben 0,363 Grm. CO_2 und 0,1605 Grm. H_2O = 10,77 pCt. C und 1,93 pCt. H. Hieraus wird berechnet: 1,62 At. Ba : 6 At. C.

Eine Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure zeigte ein bedeutend stärkeres Drehungsvermögen, als die Lösung von Traubenzucker.

p = 0,3645 Grm. Milchzucker = 1,048 Grm. Monochloridtetraschwefelsäure.

l = 1 Dm.

V = 10 Ccm.

$\alpha_D = + 12^0 15'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 117^0 15'$.

Hieraus berechnet sich $[\alpha]$ für Galactosemonochloridtetraschwefelsäure zu $+ 163^0 6'$.

III. Bemerkungen über die chemische Constitution der Kohlehydrate.

Aus Colley's, sowie aus den vorhergehenden Untersuchungen geht hervor, dass die Glykosen fünfsäurige Alkohole sind, dass aber in diesen fünf mit einander verbundenen Alkoholcomplexen einer insofern von den anderen verschieden ist, dass er bei Behandlung mit Acetylchlorid oder Chlorsulfonsäure in ein Chlorid von negativer Natur übergeht, während die übrigen Acetate oder saure Sulfate bilden. Ich habe auch zu zeigen versucht, dass der besonders fungirende Alkoholcomplex der Aldehydgruppe am nächsten liegen oder am meisten von ihr beeinflusst sein muss. Nun liegt die Annahme nahe, dass es dieser Alkoholcomplex ist, welcher bei dem Uebergang der Glykosen in Verbindungen der eigentlichen Zucker- oder Stärkegruppe, d. h. bei der Anhydridbildung betheiligt ist, und diese Annahme wird auch, wie es mir scheint, durch die Resultate der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrin oder Stärke in bester Weise unterstützt. Es entsteht hierbei nämlich dieselbe Verbindung, wie bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrose. Die Anhydridbildung wird somit aufgelöst, und die Chloridbildung geht in der fünften Gruppe der Alkoholcomplexe vor sich. Folgendes Schema möge hierbei benutzt werden:

1 CH_2OH
2, 3, 4 $CHOH$
5 $CHOH$
6 CHO.

Vorausgesetzt, dass die fünfte Gruppe sich bei der Anhydridbildung betheiligt, so wird diese letztere auch leicht erklärlich. Sei es, dass die Anhydridbildung mit einem der Complexe 1, 2, 3, 4 in demselben Molekül, wie bei den Stärkearten, oder mit demselben fünften Complexe in einem zweiten Molekül vorgenommen wird, so findet die Reaction einen Ausdruck in einer der folgenden Formeln:

$$1)\quad \begin{matrix}(1)\ CH_2 \\ (5)\ CH\end{matrix}\!\!>\!O + HOSO_2Cl = \begin{matrix}(1)\ CH_2OSO_2OH \\ (5)\ CHCl\end{matrix}$$

$$2)\quad \begin{matrix}(2, 3, 4)\ CH \\ (5)\ CH\end{matrix}\,O + HOSO_2Cl = \begin{matrix}(2, 3, 4)\ CHOSO_2OH \\ (5)\ CHCl\end{matrix}$$

$$3)\quad \begin{matrix}(5)\ CH \\ (5)\ CH\end{matrix}\,O + HOSO_2Cl + HCl = \begin{matrix}(5)\ CHCl \\ (5)\ CHCl\end{matrix} + H_2SO_4.$$

Waren aber bei der Anhydridbildung nur die Gruppen 1, 2, 3, 4 betheiligt, so würde die Anhydridgruppe von der Säure so aufgelöst werden, dass beide Componenten in Aetherschwefelsäuren übergehen würden, was aber nicht ohne Mitwirkung von Wasser vor sich gehen kann, eine Annahme, die bei Anwesenheit der Chlorsulfonsäure, wie es mir scheint, unhaltbar ist.

Verhält es sich aber so, wie ich hier zu zeigen versucht habe, dass es immer der fünfte Alkoholcomplex ist, welcher bei der Anhydridbildung betheiligt ist, so geht hieraus hervor, dass die Verbindung zweier oder mehrerer Glukosemoleküle zu einer allein von der Polymerisirung der Aldehydgruppen unter sich bedingt wird, und dass somit der einzige Unterschied zwischen Dextrin, Stärke und Cellulose in einer mehr oder weniger weit gegangenen Polymerisirung besteht.

Ob eine solche Polymerisirung ohne vorhergehende Anhydridbildung vor sich gehen kann, ist schwierig zu entscheiden. Es liegen dafür keine bestimmten Thatsachen vor. Allerdings könnten solche gesucht werden sowohl in dem bekannten birotatorischen Vermögen des Traubenzuckers, wie in den Veränderungen des Drehungsvermögens von Levulose und Milchzucker. Jedenfalls ist eine ähnliche Polymerisirung unbeständiger Natur. Die Dauerhaftigkeit der Polymerisirung scheint zu erfordern, dass der fünfte Alkoholcomplex durch Anhydridbildung indifferent gemacht wird.

Resumé. Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylenalkohol, Glycerin, Erythrit und Mannit entstehen Aethylendischwefelsäure, Glycerintrischwefelsäure, Erythrittetraschwefelsäure und Mannithexaschwefelsäure. — Dulcit liefert Dulcitanpentaschwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Kohlehydrate der Glykosegruppe entstehen wahrscheinlich isomere Verbindungen, nämlich Monochloridtetraschwefelsäuren, wenigstens ist dies der Fall bei der Einwirkung auf Dextrose, deren Aetherschwefelsäure krystallisirbar ist und folgende Zusammensetzung hat:

$$\begin{array}{l} CH_2OSO_2OH \\ (CHOSO_2OH)_3 \\ CHCl \\ CHO. \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Rohrzucker, Stärke und ähnliche Kohlehydrate werden diese erst invertirt, und dann Aetherschwefelsäuren von den dabei gebildeten Glykosen erzeugt.

Die Aetherschwefelsäuren der optisch wirksamen Alkohole und Kohlehydrate haben ein bedeutend verstärktes Drehungsvermögen nach rechts. Der Zuwachs ist derselbe oder nahe derselbe für Dextrose und für Levulose.

Fudakowsky's Angabe, dass Milchzucker ein Anhydrid von Traubenzucker und Galactose sei, ist richtig.

Die aus diesen Untersuchungen sich ergebende Zusammensetzung für Dextrose, ist die gewöhnlich angenommene. Dextrin, Stärke und Cellulose geben bei vollständiger Invertirung nur Dextrose und entstehen durch Polymerisirung in der Aldehydgruppe und Anhydridbildung in dem dieser am nächsten liegenden Atomcomplex.

Die freien Aetherschwefelsäuren sind in wasserfreier Form entweder fest und krystallisirbar oder mehr oder weniger dicke Flüssigkeiten. Bei Zusatz von Wasser tritt starke Erhitzung ein, und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine partielle Zersetzung in Alkohol und freie Schwefelsäure oder in Aetherschwefelsäure von niedrigerem Sättigungsgrade. Beim Erhitzen der wässrigen Lösungen tritt ohne Ausnahme eine vollständige Zersetzung unter Regeneration der Alkohole ein.

Die ätherschwefelsauren Salze sind entweder krystallisirbar mit allen Graden der Löslichkeit von äusserst leicht löslich bis vollständig unlöslich (einige Baryt- und Bleisalze)

oder auch amorph und dann zerfliesslich. Einige existiren in beiden Formen und sind somit dimorph. Die meisten krystallisirbaren Salze enthalten Krystallwasser. In concentrirten Lösungen werden sie bei 100° mehr oder weniger rasch zersetzt, ebenso tritt Zersetzung in fester Form bei dieser Temperatur ein. Einige werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, zersetzt.

Lund, im März 1879.

Giebt es Bacterien oder deren Keime in den Organen gesunder lebender Thiere?

von

M. Nencki und **P. Giacosa.**

Unter diesem Titel veröffentlichen die Herren John Chiene und J. Cossar Ewart im Journ. of Anat. and Physiol. (Vol. 13, p. 448, April 1878) Versuche, auf Grund welcher sie die obige Frage mit — nein — beantworten. Wir haben durch die Publication dieser Herren uns veranlasst gesehen, dieselbe einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und auf Grund unserer Versuche sagen wir, entgegen den Herren Chiene und Ewart — ja, es giebt Bacterienkeime in den gesunden Geweben lebender Thiere. Dass wir zu diesem Ausspruche berechtigt sind, soll in Folgendem bewiesen werden.

Den Fachgenossen auf diesem Gebiete ist es bekannt, dass der Streit: ob Bacterien, resp. deren Keime in gesunden Geweben lebender Thiere constant vorkommen, nicht neu ist. Es ist namentlich A. Béchamp in Montpellier, welcher in den letzten 20 Jahren in einer Reihe von Publicationen das Vorkommen von Mikrococcen (von ihm Microzymas genannt) in gesunden Geweben lebender Thiere constatirte und ihre Umwandlung im todten Gewebe (en dehors de l'économie) zu Torulaformen und Stäbchen (Bacterien) beschrieb. Nach unserer Ansicht liegt aber das Falsche in den Arbeiten Béchamp's darin, dass er die Coccen (Mikrozymas) als einen nothwen-

digen Bestandtheil der thierischen Zelle auffasst. Nach ihm bewirken die Mikrozymas die chemischen Processe in den Zellen und sind sogar „faiseurs de cellules". Zu dieser letzteren Behauptung wurde A. Béchamp veranlasst durch seine später von Pasteur als unrichtig bewiesene Beobachtung, dass aus den Mikrozymas Hefezellen entständen. Béchamp also, weil er eben die Mikrococcen als für die Thierzellen nothwendig auffasste, hat ihren parasitären Charakter verkannt. Deshalb wurden seine häufig unbewiesenen und den herrschenden Vorstellungen widersprechenden Ansichten, namentlich nachdem man ihm Ungenauigkeit im Beobachten nachgewiesen, entweder mit Misstrauen aufgenommen oder auch gänzlich ignorirt. Es hiesse jedoch das Kind mit dem Bade ausschütten, wollte man die verschiedenen in Montpellier angestellten und durch die Theorien Béchamp's veranlassten Arbeiten unbeachtet lassen. So finden wir in dem von Joseph Béchamp herausgegebenen Buche: „Les Microzymas. Montpellier et Paris 1875, p. 22" auch die Angabe, dass M. Servet, préparateur de M. Estor, a fait dans le laboratoire de ce professeur l'expérience suivante: Des organes divers, pris sur le vivant, sont plongés dans une solution d'acide chromique, c'est à dire dans un milieu où rien ne peut vivre, et examinés quelques temps après. La surface durcie laisse apercevoir les tissus normaux inaltérés; l'intérieur de ceux-ci protégés à la fois par la dissolution d'acide chromique et par la surface coagulé de l'organe, des bactéries à divers degrés de développement.

Unabhängig von den französischen Experimentatoren und hauptsächlich zu ihren Untersuchungen durch die Doctrinen der neueren Pathologie veranlasst, haben in Deutschland Billroth und Tiegel[1]) die These vertheidigt, dass im Gewebe und Blute lebender gesunder Thiere Spaltpilzkeime vorhanden seien. Die Versuchsanordnung Tiegel's war folgende: Die zu untersuchenden Organe oder durch einen glatten Messerschnitt getrennte Stücke derselben wurden einem eben getödteten, meist durch die Carotis entbluteten Thiere

---

1) Virchow's Archiv **60**, 453.

entnommen, möglichst rasch an einen vorher gut ausgekochten Seidenfaden gebunden und in 110—115° heisses, geschmolzenes Paraffin, je nach der Grösse des Stückes längere oder kürzere Zeit eingetaucht. Nachdem das an der Oberfläche haften gebliebene Paraffin erkaltet war, wurde das Eintauchen wiederholt, das Präparat jedoch sehr rasch wieder herausgenommen, um die anhaftende Paraffinkruste nicht wieder abzuschmelzen. Nur in der Absicht, die Paraffinkruste zu verstärken, wurde das Eintauchen noch einige Male wiederholt. Nachdem auch die letzte Schicht erkaltet war, wurde das ganze Präparat in eine grössere, eben im Erstarren begriffene (52° warme) Paraffinmasse versenkt und mit dieser erkalten gelassen. Die so erhaltenen Klötze wurden nach ihrem Erkalten eine bestimmte Zeit lang bei Temperaturen von etwa 30° aufbewahrt, dann zerschlagen und ihr Inhalt untersucht. Das starke Brühen der Organe sollte die von Aussen her auf die Oberfläche aufgefallenen Keime zerstören, und auch solche, die möglicherweise in der Zeit von der Eröffnung des Thieres bis zum Brühen schon bis zu einer gewissen Tiefe in das Organ eingedrungen sind. Es wurde nun folgendes allgemeine Resultat gewonnen. In Pankreas, Leber, Milz, Speicheldrüsen, Hoden, im Muskelfleisch und im Blut können sich, wenn die Klötze in einer Temperatur zwischen 20—30° gestanden haben, in der angegebenen Zeit von 4—12 Tagen Bacterien entwickelt haben. Am häufigsten ist dies der Fall mit dem Pankreas und finden sich in ihm auch verhältnissmässig die meisten Bacterien; am seltensten und in der geringsten Anzahl finden sie sich im Blute vor.

Obgleich Tiegel den Einwand, dass beim Erkalten der Paraffinklötze sich Risse und Sprünge bilden, wodurch das Eindringen von Bacterien aus der Luft ermöglicht wäre, berücksichtigte und ihn zu umgehen suchte (siehe S. 464 seiner Abhandlung), so wird doch dieser Umstand von den Mikrographen immer von Neuem als gegen die Zuverlässigkeit der Tiegel'schen Versuche sprechend, erhoben.[1]) Wir

---

[1]) Koch, Aetiologie d. Wundinfectionskrankheiten. Leipz. 1878.

wollen deshalb hier hervorheben, dass Dr. Burdon Sanderson[1]) die Tiegel'schen Versuche in der Weise wiederholte, dass das herausgenommene Organ sofort in auf 110° erhitztes Paraffin hineingeworfen wurde. Sobald die Masse erstarrte, wurde die Oberfläche mit venetianischem Terpentin bedeckt, um gegen die Möglichkeit der Inficirung, die beim Zerbersten der sich abkühlenden Paraffinoberfläche geschehen könnte, zu schützen. In einigen Versuchen wurde Oel bei der gleichen Temperatur als Ersatzmittel für das Paraffin angewendet. Burdon Sanderson giebt an, dass wenn nach 1—2 Tagen das zu Boden des Gefässes gefallene Organ aus dem Paraffin herausgenommen wird, die Oberfläche desselben in Folge der Hitze geronnen ist. Der centrale Theil aber hatte die blassrothe Farbe des ungekochten Gewebes und enthielt reichlich Bacterien in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung.

Hauptsächlich nun deshalb, weil die antiseptische Methode Lister's der Wundbehandlung so ausgezeichnete Erfolge aufzuweisen hat, war es den Herren J. Chiene und Cossar Ewart, trotz der Versuche Tiegel's und Sanderson's, nicht wahrscheinlich, dass die gesunden Organe lebender Thiere Bacterienkeime enthalten könnten. Nach Lister's Verfahren wird bekanntlich jede chirurgische Operation unter Verstäubung einer 5proc. Phenollösung ausgeführt. Die letztgenannten Autoren gingen daher von der Voraussetzung aus, dass in der Zeitdauer zwischen Herausnahme des Organs und Eintauchen in Paraffin Bacterienkeime aus der Luft auf die Gewebe fallen und so nachher die Fäulniss bewirken können. Dies sollte durch Anwendung des antiseptischen Verfahrens verhütet werden. Ihre Versuchsanordnung war daher folgende: Unter fortwährendem Verstäuben einer 5proc. Phenollösung wurde einem soeben getödteten Kaninchen die Bauchhöhle geöffnet und die Leber, Milz, Nieren und Pankreas herausgenommen. Die Leber wurde in mehrere Stücke zerschnitten, einige Stücke in antiseptische (d. h. in Phenollösung getränkte), andere dagegen

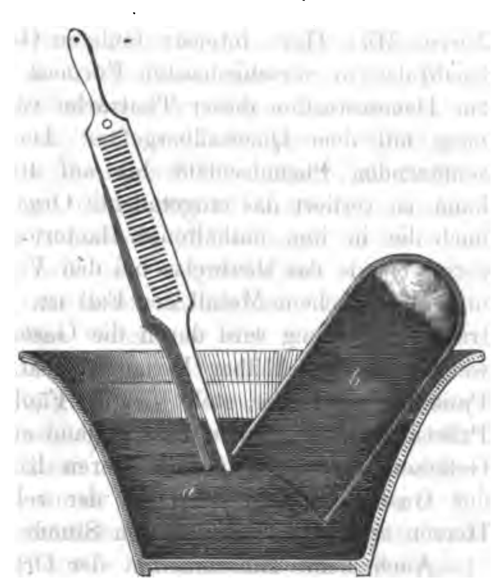
[1]) British Medical Journal, Jan. 26, 1878.

in unpräparirte Gaze gewickelt; wieder andere wurden in ausgeglühte Gefässe gethan, welche entweder durch Wolle, Gaze oder Glasdeckel beschützt wurden. Aehnlich verfuhr man mit den anderen Organen. Nach drei Tagen wurden die Organe untersucht und es zeigte sich, dass in all den Theilen, die in antiseptische Gaze gewickelt waren, keine Spur von irgend welchen ausgebildeten Bacterien zu finden war. Isolirte, bewegliche Körnchen waren zahlreich vorhanden, ihre Bewegung war aber eine einfach moleculare (Brownian nature). Die Herren Chiene und Ewart ziehen daher den Schluss, dass wenn die Organe augenblicklich nach dem Tode mit antiseptischen Vorsichtsmaassregeln behandelt werden, dann keine Spur von Bacterien zu finden sei; folglich auch weder Bacterien, noch deren Keime in den gesunden Organen der Thiere während des Lebens bestehen. Ist nun dieser Schluss berechtigt? Hindert das Einwickeln in die antiseptische Gaze auch nicht die Entwicklung der in den Geweben selbst enthaltenen Bacterienkeime?

Wir haben folgende Versuche angestellt:

In einem Becherglase von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt wurde leichtflüssige, bei 75° schmelzende Metalllegirung (Wood'sches Metall) auf 300—400° erhitzt. Sobald die Legirung auf etwa 150° erkaltete, wurde darauf eine Schicht 5proc. Phenollösung vorsichtig gegossen und durch Einstellen des Gefässes in kochendes Wasserbad das Metall flüssig erhalten. Hierauf wurde einem Kaninchen, dem vorher die Bauchwand geschoren und mit Phenollösung abgewaschen war, unter Phenolstäuben (5proc. Lösung) die Bauchhöhle geöffnet, ein grösseres Stück Leber herausgeschnitten, dasselbe mit einer Pincette gefasst, in die Wood'sche Legirung eingetaucht und so lange hinabgedrückt, bis das erkaltende Metall fest um das Gewebe und die Pincette erstarrte. Sodann liessen wir das Ganze bis zu 4 Tage lang bei 40° stehen. Dass das Metall beim Erstarren Sprünge oder Risse bekommen würde, war nicht zu befürchten; aber auch für den Fall befand sich über dem Metall ununterbrochen eine 3—5 Ctm. hohe Schicht einer concentrirten Phenollösung, die jedes Eindringen von Keimen aus der Luft unmöglich gemacht

haben würde. Eine höchst einfache und nicht minder tadellose Versuchsanordnung war folgende: Ein grösseres, eisenemaillirtes Gefäss (*a*) (siehe beistehende Zeichnung) wurde bis zu zwei Drittel mit reinem Quecksilber gefüllt. Hierauf wurde ein 5 Ctm. weites Glasrohr, dessen eines Ende rund zugeschmolzen, das andere aber offen und glatt abgeschliffen war, ebenfalls mit reinem Quecksilber gefüllt, mit einer Glasplatte geschlossen und in das Gefäss (*a*) eingetaucht, hierauf das Ganze erhitzt, bis das Gefäss (*b*) etwa bis zu einem



Dritttheil mit Quecksilberdampf erfüllt war. Wenn demnach irgend welche Bacterienkeime in dem Cylinder (*b*) enthalten gewesen wären, müssten sie sicher durch das siedende Quecksilber zerstört worden sein. Man liess nun erkalten, wobei sich das Quecksilber wieder in dem Cylinder (*b*) condensirte, und als die Temperatur in dem Aussengefässe etwa 120^0 hatte, wurde es mit einer 5proc. Phenollösung übergossen. Unter den gleichen Cautelen und Anwendung des ganzen antiseptischen Apparates würde irgend ein inneres Organ einem soeben getödteten Kaninchen (Leber, Herz, Niere, Milz) entnommen und mit einer Pincette in das für den Moment etwas schief geneigte Gefäss (*b*) geführt, wo es nach oben stieg und daselbst verblieb. Der Apparat wurde dann ebenfalls ein bis mehrere Tage lang bei 40^0 stehen gelassen.

Das Ergebniss von auf die eine oder andere oben angeführte Weise angestellten Versuchen war immer zu Gunsten der Annahme, dass in dem gesunden Gewebe lebender Thiere Bacterien enthalten sind. Schon nach 24stündigem Stehen bei 40° zeigten alle die untersuchten Organe, wie Leber, Niere, Milz, Herz intensiv fauligen Geruch und unzählige Spaltpilze in verschiedensten Formen. Besonders geeignet zur Demonstration dieser Thatsache ist die Versuchsanordnung mit dem Quecksilbergefäss. Da das Hg unter der schützenden Phenolschicht bis auf 40° abgekühlt werden kann, so verliert das eingetauchte Organ kein Wasser, und auch die in ihm enthaltenen Bacterienkeime werden nicht zerstört, wie das theilweise bei den Versuchen mit Paraffin und Wood'schem Metall der Fall ist. Der Beginn der putriden Zersetzung wird durch die Gasentwicklung angezeigt, welche das Quecksilber herunterdrückt. Bei Organen, wie Pankreas und Leber, stellt sich die Fäulniss mit der gleichen Präcision ein, wie wenn diese Organe an der Luft in offenen Gefässen ständen. Bei den Nieren haben wir den Beginn der Gasentwicklung schon in der zehnten Stunde, beim Herzen erst in der achtzehnten Stunde gesehen.

Auch beim Einschmelzen der Organe in Wood'sches Metall stellt sich die Fäulniss regelmässig ein, vorausgesetzt, dass das Organ nicht zu klein war. Als wir nach 2—3 Tagen das Metall auf dem Sandbade wieder schmolzen, waren die Gewebe, wie z. B. Leber, Niere, mit verschiedenen Formen lebhaft beweglicher Spaltpilze erfüllt. Kleinere Organe, wie Kaninchenpankreas oder Niere, eignen sich zu diesen Versuchen nicht; denn obgleich wir nach dem Eintauchen der Milz das Metall möglichst rasch abkühlten, so fanden wir doch beim Aufschmelzen der Legirung das Organ ganz durchkocht und folglich auch keine Bacterien. Da die Herren Chiene und Ewart das negative Ergebniss ihrer Versuche der Anwendung der antiseptischen Methode zuschreiben, so halten wir es für nöthig, hervorzuheben, dass in unseren Versuchen dem Lister'schen Verfahren volle Rechnung getragen wurde. Alle zu den Versuchen verwendeten Gefässe wurden vorher mit 5proc. Phenollösung ab-

gewaschen; ebenso wurden die Instrumente direct aus einer 5proc. Phenollösung herausgenommen. Prof. Kocher, Director der hiesigen chirurgischen Klinik, der an diesen Versuchen lebhaften Antheil nahm, hat häufig die Herausnahme der Organe und Eintauchen derselben, sei es in Wood'sches Metall oder unter Quecksilber, genau wie bei einer chirurgischen Operation nach Lister's Methode besorgt. Weshalb ist denn aber die Fäulniss in den Versuchen der Herren Chiene und Ewart ausgeblieben? Dass weder Verstäuben, noch eine momentane Berührung mit Phenollösung die Keime in den Geweben gänzlich tödtet, geht aus unseren Versuchen hervor, wo die Organe durch die Phenollösung hindurch in Wood'sches Metall, oder unter Quecksilber eingebracht wurden und doch Bacterienentwicklung und übler Geruch eingetreten sind. Anders verhält es sich wohl, wenn das Bacterienkeime enthaltende Organ längere Zeit hindurch mit einem mit Phenollösung getränkten Gegenstande in directer Berührung bleibt. Prof. Kocher hat die Versuche der Herren Chiene und Ewart wiederholt und ihre Resultate bestätigt gefunden. Es wurde unter Phenolverstäubung z. B. Leber einem frisch getödteten Kaninchen entnommen und in Phenolgaze, sodann Watte, schliesslich Transparentleinwand eingewickelt und bei 40° 2 Tage lang gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit zeigte die Leber keine Fäulniss, weder Bacterien, noch üblen Geruch. Als wir aber die Leber, die einen schwachen Geruch nach Phenol besass, mit etwas Wasser abspülten und das filtrirte Spülwasser durch Erhitzen bis zum Sieden enteiweissten, so gab das eiweissfreie Filtrat, mit Bromwasser versetzt, einen reichlichen Niederschlag von Tribromphenol. — Weshalb also in diesem Falle die Fäulniss ausgeblieben ist, war klar. Wir wiederholten den Versuch vollkommen ceteris paribus, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass die herausgenommene Leber, statt direct in Phenolgaze eingewickelt zu werden, zwischen zwei genau auf einander passende Uhrgläser, die vorher in Phenollösung lagen, und dann über freier Flamme rasch getrocknet wurden, gebracht wurde. Nach 2 Tagen waren in der Leber neben Coccen und Streptococcen Stäbchen und

Köpfchenbacterien vorhanden. Damit dieser letzte Versuch gelingt, ist es nothwendig, dass die Uhrgläser nicht zu klein und gut auf einander geschliffen sind.

Die Herren Chiene und Ewart führen einen Versuch an, wo sie in eine Niere durch die Nierenarterie eine bacterienhaltige Lösung einspritzten, und in antiseptische Gaze einwickelten. In dieser Niere fand Fäulniss statt. Dieser Versuch kann aber eigentlich nicht als Controlversuch gelten, denn zur Tödtung bereits entwickelter Bacterien sind jedenfalls grössere Mengen Phenol nöthig, als wie zur Abhaltung der Entwicklung von in Geweben enthaltenen Keimen.

Es ergiebt sich hieraus, dass obgleich die Bacterienkeime in den Geweben lebender Thiere constant vorkommen, die antiseptische Wundbehandlung durchaus begründet ist. Unser Verständniss der ausgezeichneten Erfolge des Lister'schen Verfahrens wird dadurch nur klarer, denn wir finden, dass nicht allein durch das Verstäuben des Phenols während der Operation und durch Anlegen des antiseptischen Verbandes die in der Luft vorhandenen Keime abgehalten werden, sondern dass auch durch Imbibition der Wunde von dem Verbande aus mit der fäulnisswidrigen Substanz die im Gewebe selbst enthaltenen Keime unschädlich gemacht werden.

Untersucht man bei starken Vergrösserungen die Gewebe, z. B. Leber oder Pankreas soeben getödteter Thiere, so findet man um die Zellen herum in grosser Menge kleine Kügelchen von 0,5—2 Mikrometer im Durchmesser. Sie wurden früher „körniger Detritus“ genannt. In dem Buche von Béchamp sind diese Körnchen abgebildet und als Mikrozymas bezeichnet. Wie der eine von uns[1]) schon früher hervorgehoben hat, finden sich jedoch in frischen, gesunden Geweben keine entwickelten Formen der Spaltpilze, wie etwa Stäbchen oder Ketten von Coccen oder Bacterien. Erst 2—4 Stunden nach dem Tode werden die Torulaformen und noch später die cylindrischen Stäbchen sichtbar. Wir

[1]) M. Nencki: Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876. S. 35.

sind deshalb geneigt anzunehmen, dass in den gesunden Geweben lebender Thiere nicht fertig entwickelte Bacterien, sondern vorwiegend deren Keime (Sporen) enthalten seien. Wenn aber aus kleinen Kügelchen (Sporen) sich später Stäbchen entwickeln, so ist damit nicht gesagt, dass sie alle als Sporen von Mikrobacterien oder Bacillen zu betrachten seien. Vor Kurzem[1]) hat der eine von uns aus einem eitrigen, pleuritischen Exsudat die charakteristischen Fäulnissprodukte, wie Indol und Phenol dargestellt, während die in dem Eiter vorhandenen Organismen einzig und allein durch die Kügelchen von 0,5—1 Mikrometer im Durchmesser repräsentirt waren. Eine Unterscheidung zwischen den Mikrococcen und den als Sporen der Stäbchen zu betrachtenden Kügelchen ist vorläufig nicht möglich.

In unseren Versuchen betrug die Zeitdauer von der Eröffnung der Leibeshöhle des Kaninchens bis zum Eintauchen der Leber unter Quecksilber oder Wood'sches Metall nur 20—30 Secunden. Es ist schon deshalb höchst unwahrscheinlich, dass die nachher eingetretene Fäulniss durch Anfliegen von in der Luft enthaltenen Keimen bewirkt worden sei. Wäre dies der Fall, so müsste in der That die Luft mit Bacterien und ihren Keimen in einer Weise erfüllt sein, wie dies unseren bisherigen Erfahrungen gänzlich widerspricht. Es wäre dann vollständig unbegreiflich, dass bei einer derartigen Verbreitung der Spaltpilze und deren Keime gerade unsere Gewebe frei davon sein sollten. Wir haben absichtlich unsere Versuche in einem Zimmer ausgeführt, in welchem gar keine Untersuchungen über Spaltpilze angestellt werden; auch die Kaninchen wurden nicht im Laboratorium gehalten, sondern stets frisch vom Markt zu den Experimenten geholt. Direct angestellte Versuche zeigten, dass in unserem Laboratorium, wo seit Jahren ununterbrochen Untersuchungen über Fäulniss angestellt werden, die Luft mehrere Stunden durch eine Nährlösung geleitet werden musste, ehe dieselbe mit Fäulnissbacterien inficirt wurde.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 355.

[2]) Vgl. auch F. Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen. I. Bd. 3. Heft, S. 147.

In der Wissenschaft haben sich die Theorien nach den Thatsachen zu richten und nicht umgekehrt. Die Doctrinen der Pathologie müssen die Thatsache, dass die gesunden Gewebe lebender Thiere Bacterienkeime enthalten, anerkennen und sie beim Forschen nach den Ursachen der Infectionskrankheiten in Betracht ziehen. Es ist uns übrigens unverständlich, weshalb die Vertheidiger des „contagium vivum“ sich so sehr gegen die Anerkennung dieser Thatsache sträuben. Das Vorkommen der Keime gewöhnlicher Fäulnissbacterien beweist nicht, dass bestimmte pathogene Spaltpilze in den gesunden Geweben enthalten seien. Im Gegentheil, erst dadurch, dass es bewiesen ist, dass die Keime der gewöhnlichen Fäulnissbacterien in gesunden Geweben constant vorkommen, gewinnt die Ansicht, dass die Ursache verschiedener Infectionskrankheiten gewisse Formen der Spaltpilze sind, eine positive Basis. Denn wenn man weiss, dass die gewöhnlichen Fäulnissbacterien von den Athmungs- und Verdauungswerkzeugen aus in die sämmtlichen Gewebe unseres Organismus eindringen können, so ist die Lehre vom „contagium vivum“ nur eine nothwendige Consequenz davon.

Bern, im Juni 1879.

Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition;

von

Hercules Tornöe.

2. Ueber die Kohlensäure im Seewasser.

Von allen Chemikern, welche vor der im Jahre 1872 ausgesendeten Pommeraniaexpedition Untersuchungen über die Luft im Seewasser angestellt haben, wurden neben der Bestimmung der Sauerstoff-Stickstoffmenge auch noch Messungen der bei dem Auskochen ausgetriebenen Kohlensäure angestellt; die auf diese Weise gefundenen Werthe wurden auch regelmässig unter den Resultaten als gesammte Menge

der im Meereswasser aufgelösten Kohlensäure aufgeführt, sei es nun, dass dieselbe als freies Gas oder in Carbonaten gebunden vorhanden ist. Die Resultate, welche auf solchem Wege erhalten wurden, zeigen indessen beständig überaus wenig Uebereinstimmung, und zwar nicht allein, wenn man die Angaben verschiedener Verfasser zusammenhält, sondern auch beim Vergleich der einzelnen Beobachtungen desselben Experimentators, obgleich man in letzterem Falle doch erwarten dürfte, dass die grössere Gleichmässigkeit in der Ausführung der Versuche eine Ausgleichung der Differenzen hätte veranlassen müssen.

Als Beispiel dafür, wie weit diese Abweichungen in den älteren Angaben sich erstrecken, sei hier Folgendes angeführt:

In 1 Liter Oberflächenwasser fand:

Frémy	2,2	bis	2,8	Ccm.	Kohlensäure	[1]
Morren	1,6	„	3,9	„	„	[2]
Lewy	2,4	„	3,9	„	„	[3]
Pisani	6,0	„	8,1	„	„	[4]
Hunter	0,8	„	5,9	„	„	[5]

Nach einem etwas verschiedenen Verfahren wurden ausserdem gefunden von:

Bischof	39,0 Ccm. [6]
Vogel	55,6 bis 116,3 Ccm. [7]

Bei allen diesen älteren Untersuchungen, in denen das Auskochen unter vollem atmosphärischen Druck vor sich gegangen, und bei welchen demzufolge die Temperatur über 100° gestiegen war, entwich also immer eine messbare, häufig sogar eine ziemlich bedeutende Menge Kohlensäure.

Bei den auf der Pommeraniaexpedition im Jahre 1871

---

1) Compt. rend. 6, 616.
2) Ann. Chim. Phys. [3] 12, 5.
3) Daselbst [3] 17. Ann. Chem. Pharm. 58, 328.
4) Compt. rend. 41, 532.
5) Liebig's Jahresber. 1869, S. 1279.
6) Chem. Geologie. 1. Aufl. 2, 1130.
7) Schweigg. Journ. 8, 351.

ausgeführten Luftbestimmungen[1]), wo die früher beschriebene Methode des Auskochens des Gases in einem durch Wasserdampf erzeugten Vacuum zur Anwendung kam, wurde demzufolge auch eine bedeutend niedrigere Temperatur benutzt, und es zeigte sich, dass bei dieser Temperatur ziemlich oft nur fast unmessbar kleine Quantitäten Kohlensäure zusammen mit der übrigen Luft sich austreiben liessen, während der frühere Mangel an Uebereinstimmung zwischen mehreren mit derselben Wasserprobe wiederholten Auskochungen auch hier sich wiederfand.

Jacobsen sah sich deshalb durch diese auffallenden Erscheinungen dazu veranlasst, das Absorptionsverhältniss der Kohlensäure in Bezug auf das Seewasser einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Aus den Versuchen, welche er bei dieser Gelegenheit anstellte, ergab es sich denn, dass man auf anderen Wegen ganz unerwartet grosse Quantitäten Kohlensäure in eben demselben Wasser nachweiscn konnte, aus welchem man durch eine mehrstündige Auskochung nach Bunsen'scher Methode nur ganz geringe Mengen erhalten hatte. Wurde das Seewasser nämlich in einem kohlensäurefreien Luftstrom ohne Luftverdünnung in einer Retorte abdestillirt, so entwich ununterbrochen Kohlensäure die ganze Zeit hindurch, bis alle Flüssigkeit abdestillirt war, so dass man also erst bei einer reichlichen Ausscheidung von Salzen davon überzeugt sein durfte, dass man die mögliche Ausbeute an Kohlensäure wirklich erhalten habe.

Während des Auskochens liess sich kein Punkt nachweisen, bei welchen man eine Grenze zwischen freier und sauer gebundener Kohlensäure hätte ansetzen können.

In solcher Weise trieb nun Jacobsen durch vollständiges Abdestilliren von 1/4 Liter Seewasser in einem kohlensäurefreien Luftstrom die ganze Menge der Kohlensäure aus, und sammelte dieselbe nach Pettenkofer's Princip in einer abgemessenen Menge titrirten Barytwassers, welches er nach beendeter Operation mittelst Oxalsäure zurücktitrirte, und

[1]) Ann. Chem. Pharm. **167**, 1.

berechnete nach diesen Beobachtungen die gesammte Kohlensäuremenge, welche sich so für unverdünntes Nordseewasser auf ungefähr 10 Mgrm. per Liter ergab.

Gleichzeitig wurde auch in dem von circa 10 Litern desselben Wassers eingedampften Rückstande die in den neutralen Carbonaten enthaltene Kohlensäure im Mittel auf nur ungefähr 10 Mgrm. per Liter bestimmt.

Nach diesen Beobachtungen dürfte also nur ein sehr kleiner Bruchtheil der bei der Destillation ausgetriebenen Kohlensäure als sauer gebundene zu betrachten sein, und Jacobsen bekämpft deshalb auch in seiner Abhandlung bestimmt die von Vierthaler[1]) gemachte Annahme, dass die beim Kochen des Seewassers ausgetriebene Kohlensäure als sauer gebunden anzusehen sei. Er fühlt sich auch völlig davon überzeugt, dass nicht etwa ein Theil der im Seewasser enthaltenen neutralen Carbonate während des Eindampfens zersetzt sein könnte, denn er sagt selbst ausdrücklich: „Die ganze Menge der nicht mit Basen zu neutralen Salzen verbundenen Kohlensäure erhält man aus dem Meereswasser, wenn dieses unter Durchleiten eines Stromes kohlensäurefreier Luft bis zur reichlichen Abscheidung von Chlornatrium verkocht wird.“

Es musste sich solcher Gestalt als ein höchst eigenthümliches Phänomen darstellen, dass die Kohlensäure, welche man sich doch als freie Gasart in der einen oder anderen Weise im Seewasser aufgelöst denken musste, sich nicht durch Auskochen nach Bunsen's Methode sollte austreiben lassen, ja dass dieselbe sogar beim Auskochen unter vollem Atmosphärendruck und in einem kohlensäurefreien Luftstrom so langsam entweichen sollte, dass man erst bei Concentration auf ungefähr $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums den letzten Rest entfernen konnte.

Um dies eigenthümliche Verhalten erklären zu können, schreibt Jacobsen dem Seewasser eine besondere, ich möchte fast sagen, mystische Eigenschaft zu, vermöge welcher dasselbe seine Kohlensäure mit grosser Kraft zurück-

---

[1]) Wien. Acad. Ber. [2] **56**, 479.

halten solle, und spricht diese seine Meinung, nach genauer Anführung seiner Gründe gegen die von Vierthaler gemachte Annahme, in folgenden Worten aus:

„Wie man auch eine Deutung der starken Absorptionswirkung des Meerwassers auf die atmosphärische Kohlensäure versuchen möge, jedenfalls kann man die Kohlensäure nicht in demselben Sinne, wie Sauerstoff und Stickstoff, als absorbirtes freies Gas darin annehmen. Man mag einstweilen von einem eigenthümlichen Zustand der Bindung sprechen, bei welchem die Kohlensäure selbst durch stundenlanges Kochen nur sehr unvollständig ausgetrieben wird. Das Vorhandensein ungeheurer Mengen Kohlensäure im Meerwasser, in einem solchen Zustande, wo sie der Athmungsluft der Seethiere nicht ohne Weiteres zugezählt werden kann, ohne andererseits der Vegetation des Meeres unzugänglich zu sein, ist jedenfalls für das maritime Thier- und Pflanzenleben von höchster Bedeutung."

Jacobsen glaubt dieses eigenthümliche Absorptionsvermögen des Seewassers zunächst dem darin aufgelösten Chlormagnesium zuschreiben zu müssen, und weist auf die Eigenschaften einer Chlormagnesiumlösung hin, welche eine Quantität in Kohlensäure aufgelösten kohlensauren Kalkes enthält. Eine solche Auflösung kann nach seiner Angabe Wochen lang stehen, ja sogar gekocht werden, ohne sich zu trüben. Erst nach sehr lange fortgesetzter Concentration scheidet sich reine kohlensaure Magnesia aus.

Diese Anschauungsweise Jacobsen's wurde später so gut wie unverändert von dem Chemiker der englischen Challengerexpedition, J. Y. Buchanan, aufgenommen, der eine Reihe Versuche[1]) ausführte, um dadurch näher zu ermitteln, welches oder welche der im Seewasser enthaltenen Salze im Besitz der Eigenschaft sein dürften, in solcher Weise die Kohlensäure zurückzuhalten. In Bezug hierauf kam er zu dem auffallenden Resultat, dass die meisten von ihm untersuchten Salze in höherem oder geringerem Grad diese Eigenschaft besitzen sollten, vorzugsweise jedoch die Sulfate,

---

1) Proc. Royal Soc. 22, 192 u. 483.

so dass demgemäss dieses starke Absorptionsvermögen gegenüber der Kohlensäure vom Chlormagnesium an die Schwefelsäure zu übertragen sein würde. Bei den von ihm ausgeführten Kohlensäurebestimmungen pflegte er deshalb immer vor Beginn der Operation erst die Schwefelsäure mit concentrirter Chlorbariumauflösung auszufällen, um so das Entweichen der Kohlensäure zu erleichtern, wendete aber im Uebrigen die von Jacobsen angegebene Methode an, und bestimmte in dieser Weise die Kohlensäure im Seewasser der südlichen Meere im Mittel auf 43,26 Mgrm. per Liter.[1])

Als im Frühling 1877 die Aufforderung an mich erging, mich der norwegischen Nordmeerexpedition auf ihrer zweiten Ausfahrt als Chemiker anzuschliessen, wurden mir nur wenige Tage als Vorbereitungszeit gegeben, und es versteht sich deshalb von selbst, dass ich mich damals in keiner Weise mit weitläufigeren Untersuchungen befassen konnte, und nichts Anderes zu thun hatte, als die früheren Methoden ohne selbständige Prüfung unverändert anzunehmen. Auf der Reise des Jahres 1877 wurde deshalb die von Jacobsen angegebene Methode angewendet, und nach dieser der Kohlensäuregehalt im untersuchten Meere durch eine Reihe mit aller Umsicht ausgeführter Beobachtungen auf ungefähr 100 Mgrm. per Liter bestimmt. Es zeigten sich indessen bei Wiederholung derselben Beobachtungsreihe beständig Abweichungen, die häufig nicht unbedeutend waren, und einmal sogar bis auf ganze 12 Mgrm. per Liter anwuchsen.

Dies erweckte, in Verbindung mit anderen Umständen, mein Misstrauen gegen die von Jacobsen in Vorschlag gebrachte Methode. Es schien mir von vorn herein überaus unwahrscheinlich, dass das Seewasser mit einem solchen eigenthümlichen Vermögen begabt sein solle, durch welches es die eine Gasart rein mechanisch zurückhalten könnte, während dasselbe gleichzeitig nicht die geringste Wirkung auf die andere Gasart ausübte. Auch war niemals ein Versuch gemacht, dieses Phänomen mit bekannten chemischen

[1]) Ber. Berl. chem Ges. **11**, 410.

Eigenschaften irgend eines, der im Seewasser enthaltenen Stoffe in Verbindung zu setzen.

Ganz zufällig kam ich eines Tages darauf, die Reaction des Seewassers auf Lackmus und Rosolsäure zu untersuchen, und fand zu meiner grössten Verwunderung eine bestimmte, deutlich alkalische Reaction, was übrigens, wie ich später in Erfahrung brachte, bereits v. Bibra[1]) und später E. Guignet und A. Telles[2]) beobachtet haben.

Nach meinen Versuchen zeigen zwei gleich grosse Proben einer nach Gottlieb's Verfahren[3]) frisch bereiteten Lackmuslösung, von denen die eine mit einer genügenden Menge Seewasser, die andere mit einem eben so grossen Volumen reinen destillirten Wassers versetzt wurden, eine nicht unbedeutende Farbendifferenz. Eben so nimmt eine mit sehr verdünnter Oxalsäure schwach angesäuerte, passende Portion reinen Wassers, worin bereits ein Tropfen Rosolsäure aufgelöst ist, beim Zusatz von Seewasser, gleich die bekannte röthlich violette Farbe an.

In dieser Weise wurden auf der letzten Reise der Expedition, wo ja immer die beste Gelegenheit zur Erlangung ganz frischer Wasserproben sich darbot, eine sehr grosse Anzahl solcher untersucht, und zwar immer mit dem gleichen oben beschriebenen Resultat.

Diese Thatsache wäre offenbar sehr schwer zu erklären, wenn es wirklich sich so verhielte, wie Manche es angenommen haben, dass im Seewasser ein sehr grosser Ueberschuss an freier Kohlensäure neben einer sehr geringen Menge saurer Carbonate sich vorfinden sollte. Viel einleuchtender dürfte es dagegen sein, die von Jacobsen gemachten Beobachtungen dadurch zu erklären, dass das Seewasser bei anhaltendem Auskochen durch irgend eine chemische Reaction einen Theil seiner neutral gebundenen Kohlensäure fahren lässt.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **77**, 90.

2) Compt. rend. **83**, 919.

3) Dies. Journ. **107**, 488.

Um darüber in's Reine zu kommen, ob diese Vermuthung wirklich begründet sei, schlug ich folgenden Weg ein.

200 Ccm. Seewasser (dessen spec. Gew. 1,0267 bei 17,5° war, verglichen mit destillirtem Wasser gleicher Temperatur) wurden in einem kohlensäurefreien Luftstrom beinahe bis zur Trockne abdestillirt, und die entweichende Kohlensäure in 25 Ccm. Barytlösung, von welcher 1 Ccm. 4,0204 Mgrm. Kohlensäure entsprach, aufgefangen. Beim Zurücktitriren mittelst Oxalsäure zeigte es sich, dass 19,97 Ccm. des angewendeten Barytwassers neutralisirt worden waren, wonach die entwichene Kohlensäure zu 20,2 Mgrm. berechnet wurde. Das Residuum wurde nun mit frisch ausgekochtem Wasser überschüttet, und darauf auf's Neue abdestillirt, wobei noch eine unbedeutende Spur von Kohlensäure erhalten wurde. Schliesslich wurden ca. 0,5 Grm. vollkommen reiner ausgeglühter Soda zugesetzt, darauf das Ganze wiederum mit kohlensäurefreiem Wasser bis zum ursprünglichen Volumen des Seewassers verdünnt und nochmals in einem kohlensäurefreien Luftstrom abdestillirt.

Schon von dem Augenblick an, wo die Flüssigkeit in's Kochen gerieth, begann alsbald eine so heftige Kohlensäureentwicklung, dass das in der Vorlage befindliche Barytwasser grosse Mengen unabsorbirt durchgehen liess, und nach beendeter Operation ergab es sich, dass nur 1,3 Ccm. Barytwasser nicht neutralisirt geblieben waren. Hiernach wurde die entwichene Kohlensäure auf 95,3 Mgrm. berechnet, abgesehen von den sehr bedeutenden Mengen, die nicht aufgefangen wurden, da das Barytwasser, welches in einer U-förmigen Röhre vor der Vorlage angebracht war, vollständig verbraucht sich zeigte.

Auf Prof. Waage's Vorschlag wiederholte ich den Versuch mit warm gefälltem, bei 100° getrocknetem, kohlensaurem Kalk, aus welchem ich auch nicht unbedeutende, obschon beträchtlich geringere Mengen von Kohlensäure auszutreiben im Stande war, dagegen wurde bei einem Versuch mit fein pulverisirtem Marmor kein sicheres Resultat erlangt.

Die Bedeutung dieser Beobachtungen konnte nicht zwei-

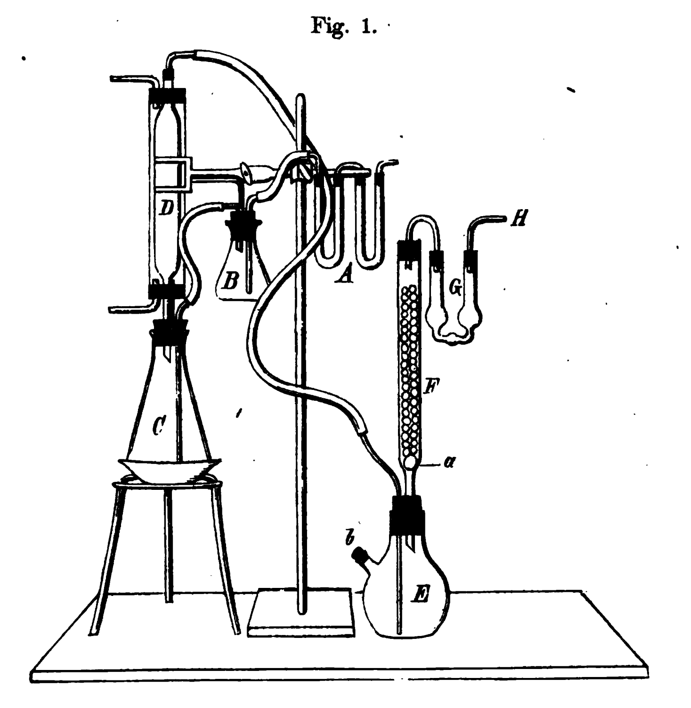
felhaft sein. Durch dieselben wurde auf's Deutlichste dargethan, dass die im Seewasser enthaltene Salzmischung in der Kochhitze neutrale Carbonate zersetzt, und somit also auch, dass alle bisher angestellten Kohlensäurebestimmungen, so weit dieselben dazu dienen sollten, die im Seewasser enthaltene freie und sauer gebundene Kohlensäure anzugeben, als verfehlt zu betrachten seien. Was die vor der Publication von Jacobsen's Abhandlung über die Luft im Meereswasser ausgeführten Kohlensäurebestimmungen betrifft, so ist klar, dass dieselben, ohne Ausnahme, und in jeder Hinsicht vollständig werthlos sein mussten, da bei denselben nirgends ein Abdestilliren bis zur Trockne oder wenigstens eine so weit getriebene Concentration zur Anwendung gekommen ist, dass man bei fortgesetzter Eindampfung keine grössere Ausbeute an Kohlensäure hätte erlangen können. Die von Jacobsen und J. Y. Buchanan ausgeführten Beobachtungen durften dagegen nicht so ohne Weiteres verworfen werden, da ja immerhin die Möglichkeit eingeräumt werden musste, dass es diesen Beobachtern, bei der von ihnen benutzten Methode, geglückt sein könnte, durch das lange fortgesetzte Kochen auch sämmtliche neutral gebundene Kohlensäure auszutreiben, in welchem Falle die von denselben angegebenen Zahlen, freilich in anderer Beziehung als ursprünglich beabsichtigt, von Bedeutung sein würden, insofern sie nämlich dann den Ausdruck für die Totalsumme der im Seewasser enthaltenen Kohlensäure darstellen müssten.

Leider traten im Winter 1877—78 verschiedene Umstände dem Abschluss dieser meiner Versuche hindernd entgegen, da theils meine Zeit durch andere Arbeiten in Anspruch genommen wnrde, theils in Folge meiner gestörten Gesundheit der Fortgang dieser Arbeiten gelähmt wurde, so dass ich mich genöthigt sah, die Fahrt des Jahres 1878 anzutreten, ohne mich im Besitz einer zuverlässigen Methode zur Bestimmung der im Seewasser enthaltenen Kohlensäure zu wissen. Als ich nach Beendigung der Expedition im Herbst wieder heimkehrte, nahm ich indessen meine Untersuchungen auf's Neue auf, und führte dieselben zum Abschluss.

Durch eine damals gerade von C. Borchers veröffentlichte Abhandlung über die Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwassern[1]) wurde ich auf den von Alex. Classen zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten angegebenen Apparat[2]) aufmerksam gemacht, den ich später mit bestem Erfolge benutzt habe.

Der Apparat ist in der Form, in welcher er hier zur Anwendung gelangte, in Fig. 1 zusammengestellt.

Fig. 1.



A sind zwei mit Natronkalk gefüllte U-förmige Röhren, *B* enthält Barytwasser. *C* ist ein Erlenmeyer'scher Kolben von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt, der durch ein am Boden ausmündendes Rohr mit *B* communicirt, während ein zweites, gerade unter dem Kautschukpfropfen ausmündendes Rohr denselben

1) Dies. Journ. [2] **17**, 353.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. **15**, 288.

mit dem Kühler *D* verbindet, dessen innerer Theil nach Classen aus einem 27—30 Millim. weiten Glasrohr besteht, an dessen oberes und unteres Ende Röhren von resp. 15 und 7 Mm. Durchmesser angelöthet sind. Die Vorlage *E* ist durchaus von derselben Construction wie die von Jacobsen angewendete, und an ihrer oberen Mündung mit dem von P. Wagner[1]) vorgeschlagenen, mit Glaskugeln gefüllten Rohr versehen. Bei der Einschnürung *a* befindet sich eine etwas grössere Glaskugel, welche ziemlich genau das abwärts führende engere Rohr zudeckt. Während man das zum Aufsammeln der Kohlensäure bestimmte titrirte Barytwasser durch *F* einschüttet, entfernt man den Pfropfen bei *b*, bis die grösste Menge des Barytwassers *a* passirt hat, setzt denselben aber alsdann rasch ein, so dass ein Rest Barytwasser zwischen dem unteren Theil der Glaskugeln bis zu einer Höhe von ungefähr 50 Mm. über *a* stehen bleibt. Schliesst die unterste Glaskugel gut, so wird die durch *a* passirende Luft in eine Menge sehr feiner Bläschen zerlegt, welche durch das Aufsteigen zwischen den von Barytwasser umgebenen Glaskugeln vollständig ihre Kohlensäure abgiebt. Das U-förmige Rohr *G* enthält Barytwasser; *H* führt zum Aspirator.

Der von Classen vorgeschlagene Kühler wirkt so ausgezeichnet, dass man sehr lange Zeit hindurch verdünnte Salzsäure im Kolben kochen kann, ohne dass die mindeste Spur von Chlor in der Vorlage nachzuweisen ist, vorausgesetzt, dass dem durchgeleiteten Luftstrome keine zu grosse Geschwindigkeit gegeben wird, was übrigens auch keineswegs erforderlich ist.

Wenn das Seewasser in diesem Apparat mit verdünnter Schwefelsäure in einem kohlensäurefreien Luftstrome gekocht wurde, entwich die in demselben enthaltene Kohlensäure so schnell, dass ein 15 Minuten langes Kochen vollständig genügte, um alle Kohlensäure in die Vorlage überzutreiben. Die Sulfate des Seewassers zeigten also, jedenfalls in Gegenwart von freier Säure, keineswegs die von J. Y. Buchanan be-

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 445.

obachteten Eigenschaften. Wenn die auf diese Weise ausgetriebene Kohlensäure gesammelt und bestimmt wurde, so zeigte sich dieselbe immer einigermaassen im Einklang mit der Menge, welche man nach dem von Jacobsen angewendeten Verfahren austreiben konnte. Die stattfindenden Abweichungen waren nämlich bald positiv, bald negativ und in der Regel nicht grösser, als dass man dieselben zum grossen Theil den Beobachtungsfehlern zuschreiben konnte. Bei der von Buchanan in Vorschlag gebrachten Ausfällung der Schwefelsäure erhielt ich dagegen beständig bedeutend zu niedrige Resultate (s. weiter unten).

Um in ein und derselben Portion gleichzeitig sowohl die neutral gebundene, als die gesammte Menge der Kohlensäure bestimmen zu können, wendete ich folgendes Verfahren an.

Nachdem der Apparat vollständig von kohlensäurehaltiger Luft befreit war, wurden in der oben beschriebenen Weise in die Vorlage 25 Ccm. Barytwasser eingebracht, von welchem jeder Ccm. 4,129 Mgrm. Kohlensäure entsprach, danach wurden 367,7 Ccm. des zur Untersuchung bestimmten Seewassers in den Kolben *C* geschüttet und demselben 10 Ccm. einer Schwefelsäure, von welcher jeder Ccm. 4,099 Mgrm. Kohlensäure entsprach, hinzugefügt. Der Inhalt des Kolbens wurde nun unter Durchleiten eines sehr langsamen Luftstromes bis zur Kochhitze erwärmt und eine Zeit lang im Kochen erhalten. Nach Verlauf von ungefähr 15 Minuten wurde die Wärmequelle wieder entfernt und die Flüssigkeit abgekühlt, während zugleich die Geschwindigkeit des Luftstromes nach und nach etwas vermehrt wurde, wodurch man die noch nicht absorbirte Kohlensäure sehr schnell in die Vorlage überbrachte.

Nach Beendigung der Operation brachte man die in *F* befindlichen Glaskugeln sammt dem an den Wänden der Röhre haftenden Barytwasser in die Vorlage *E* herab, worauf das Ganze mittelst Oxalsäure, von welcher jeder Ccm. 3,976 Mgrm. Kohlensäure entsprach, zurücktitrirt wurde, wobei alkoholische Curcumalösung als Indicator diente.

Ebenso wurde die an den inneren Wänden des Kühlers

haftende Flüssigkeit durch ein wenig kohlensäurefreies destillirtes Wasser in den Kolben herabgespült, und darauf die überschiessende Säure durch eine Natronlauge neutralisirt, von welcher jeder Ccm. 2,928 Mgrm. CO_2 entsprach. Als Indicator diente hierbei Rosolsäure.

Als Resultat dieser Titrirungen erhielt man für die gesammte Kohlensäuremenge einen Betrag von ungefähr 97 Mgrm., und für die neutral gebundene einen solchen von durchschnittlich gegen 53 Mgrm. per Liter, und es zeigte sich also, dass die von Jacobsen gemachten Beobachtungen sich sehr natürlich dadurch erklären lassen, dass das Seewasser nicht die geringste Spur von freier Kohlensäure, dagegen aber volle 53 Mgrm. neutral gebundene und nur ungefähr 44 Mgrm. sauer gebundene Kohlensäure per Liter enthielt.

Wie man ersehen wird, ist die hier zur Bestimmung der neutral gebundenen Kohlensäure angewendete Methode in allem Wesentlichen dieselbe, welche bereits vor mehreren Jahren von Mohr[1]) beschrieben worden ist. Der Unterschied liegt nur darin, dass ich den Classen'schen Kühler angewendet und ausserdem noch die Salpetersäure mit Schwefelsäure vertauscht habe. Es schien mir nämlich nicht gerathen, bei einem so stark chlorhaltigen Mineralwasser, wie dem Seewasser, Salpetersäure zu benutzen, zumal da dasselbe doch immer einen, wenn auch kleinen, doch wohl merkbaren Zusatz von oxydirbaren Stoffen einschliesst.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren habe ich im Laufe der Zeit durch 78 Beobachtungen die Kohlensäure in 64 verschiedenen Wasserproben bestimmt, welche letztere ziemlich gleichmässig über das ganze, von der norwegischen Nordmeerexpedition untersuchte Gebiet vertheilt waren. Die Resultate finden sich in Tab. I zusammengestellt.

Zuerst mögen hier in Kürze die Fehler in's Auge gefasst werden, mit welchen die in der Tabelle aufgeführten Zahlen möglicher Weise behaftet sein könnten.

---

[1]) Mohr's Titrirmethoden 3. Aufl. S. 524.

Tabelle I.

No.	Station No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe, der die Wasserprobe entnommen. Engl. Fd.	Temperat. ^{0} C.	Neutral gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.	Sauer gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.
1	—	Jaedderem		0	?	52,3	41,1
2	51	65°53′	7°18′ W	1163	— 1,1	52,6	46,7
3	52	65 47,5	3 7 „	1861	— 1,2	52,7	46,9
4	52	65 47,5	3 7 „	1861	— 1,2	52,9	46,1
5	53	65 13,5	0 33 Ö	1539	— 1,3	53,1	43,8
6	53	65 13,5	0 33 „	0	10,5	54,3	40,4
7	143	66 58	10 33 „	189	6,2	53,8	43,3
8	143	66 58	10 33 „	0	8,2	53,4	41,5
9	183	69 59,5	6 15 „	1600	— 1,2	52,6	44,8
10	183	69 59,5	6 15 „	0	8,6	53,5	44,8
11	184	70 4	9 50 „	1547	— 1,3	53,0	45,5
12	184	70 4	9 50 „	600	0,0	52,4	44,7
13	184	70 4	9 50 „	0	7,6	53,8	40,9
14	187	69 51,5	14 41 „	1335	— 1,1	53,8	43,1
15	189	69 41	15 42 „	860	— 1,1	53,0	45,5
16	189	69 41	15 42 „	860	— 1,1	52,7	43,6
17	189	69 41	15 42 „	0	9,6	54,2	41,8
18	215	70 53	2 0 W	0	8,0	54,2	41,4
19	215	70 53	2 0 „	200	2,8	52,6	—
20	215	70 53	2 0 „	200	2,8	52,6	46,8
21	217	71 0,5	5 8 „	0	4,6	52,7	41,3
22	226	71 0	7 55 „	340	— 0,6	54,3	46,4
23	226	71 0	7 55 „	340	— 0,6	54,6	46,0
24	226	71 0	7 55 „	340	— 0,6	54,7	—
25	226	71 0	7 55 „	0	3,0	52,2	40,7
26	226	71 0	7 55 „	0	3,0	52,2	41,6
27	237	70 42	10 13 „	0	3,0	53,4	42,4
28	237	70 42	10 13 „	0	3,0	54,5	39,7
29	240	69 2	11 26 „	0	4,2	55,0	44,4
30	240	69 2	11 26 „	0	4,2	55,4	—
31	—	68 33	7 25 „	0	6,0	53,0	45,0
32	—	68 33	7 25 „	0	6,0	53,0	43,9
33	243	68 32,5	6 26,5 „	1385	— 1,3	53,7	42,4
34	245	68 21	2 5 „	0	9,0	53,8	45,2
35	245	68 21	2 5 „	0	9,0	53,8	44,2
36	247	68 5,5	2 24 Ö	500	— 0,4	53,9	47,3
37	247	68 5,5	2 24 „	0	9,4	54,0	47,2
38	264	70 56	35 37 „	0	5,2	51,8	42,3
39	264	70 56	35 37 „	86	1,9	52,6	43,2

No.	Station No.	Breite.	Länge von Greenwich.		Tiefe, der die Wasserprobe entnommen. Engl. Fd.	Temperat. ° C.	Neutral gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.	Sauer gebundene Kohlensäure. Mgr. p. Lit.
40	275	74° 8′	31° 12′	Ö	0	2,9	53,0	45,3
41	284	73 1	12 58	„	0	6,8	52,6	43,2
42	295	71 59	11 40	„	0	7,0	52,8	42,4
43	295	71 59	11 40	„	100	3,2	51,9	42,8
44	295	71 59	11 40	„	600	— 0,8	52,6	43,7
45	295	71 59	11 40	„	1110	— 1,3	53,8	43,1
46	297	72 36,5	5 12	„	0	4,6	52,6	43,7
47	297	72 36,5	5 12	„	1280	— 1,4	52,1	43,4
48	298	72 52	1 51	„	1500	— 1,5	52,2	42,9
49	300	73 10	3 22	W	0	1,7	48,6	43,4 [1])
50	300	73 10	3 22	„	0	1,7	48,4	42,0 [1])
51	303	75 12	3 2	Ö	0	3,3	52,2	47,9
52	303	75 12	3 2	„	0	3,3	51,8	48,0
53	303	75 12	3 2	„	150	— 1,1	51,8	43,0
54	304	75 3	4 51	„	300	— 0,8	52,2	42,5
55	304	75 3	4 51	„	300	— 0,8	52,3	45,1
56	304	75 3	4 51	„	1735	— 1,5	52,4	43,9
57	306	75 0	10 27	„	1334	— 1,3	52,0	40,5
58	323	72 54	21 51	„	223	1,5	53,1	42,1
59	335	76 17	14 39	„	0	5,4	53,4	42,7
60	347	76 41	7 47	„	1429	— 1,3	52,2	41,6
61	347	76 41	7 47	„	0	4,4	52,6	41,0
62	349	76 30	2 57	„	1487	— 1,5	51,6	43,5
63	350	76 26	0 29	W	0	3,0	54,0	47,2
64	350	76 26	0 29	„	300	— 1,1	53,2	45,8
65	350	76 26	0 29	„	300	— 1,1	53,3	46,0
66	350	76 26	0 29	„	1686	— 1,5	51,9	43,9
67	351	77 50	0 9	„	0	3,3	51,9	42,8
68	352	77 56	3 29	Ö	0	3,9	52,3	41,5
69	352	77 56	3 29	„	300	0,8	52,6	46,0
70	355	78 0	8 32	„	0	4,9	52,4	43,2
71	355	78 0	8 32	„	948	— 1,3	51,8	44,6
72	361	79 9	5 28	„	0	4,2	52,4	42,7
73	361	79 9	5 28	„	905	— 1,2	51,9	46,1
74	362	79 59	5 40	„	0	5,2	52,6	43,2
75	362	79 59	5 40	„	459	— 1,0	51,8	44,6
76	363	80 0	8 15	„	260	1,1	52,9	44,0
77	368	78 49	8 20	„	315	1,6	52,9	42,4
78	373	78 10	14 26	„	120	0,8	51,4	44,4

[1]) Oestlich von und dicht an der grönländischen Eiskante.

Wollte man annehmen, dass die im Seewasser enthaltene Kieselsäure wohl nicht als freie aufgelöste Säure, aber in der Form von Silicaten an Basen gebunden vorkäme — eine Annahme übrigens von sehr zweifelhafter Berechtigung —, so würde man offenbar nach der oben beschriebenen Methode nicht ganz fehlerfreie Resultate erhalten, insofern die ursprünglich an die Kieselsäure gebundenen Basen sich so verhalten würden, als ob sie ursprünglich mit der Kohlensäure Verbindungen eingegangen wären. Um mir eine Uebersicht darüber zu verschaffen, in wiefern der Fehler, dessen man sich unter solcher Voraussetzung schuldig machen würde, eine beachtenswerthe Grösse erlangen könnte, habe ich die Kieselsäuremenge in verschiedenen der mitgebrachten Wasserproben bestimmt und dabei folgendes Verfahren in Anwendung gebracht. 0,5 Liter Seewasser wurden mit ein wenig Salzsäure in einer Platinschale, erst über offener Flamme, und dann im Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und bei 110° bis 120° getrocknet. Das Salz wurde danach gesammelt und sorgfältig in einer wohl polirten Achatschale pulverisirt, dann wieder bei derselben Temperatur auf's Neue getrocknet, und schliesslich in einem passenden Gefäss mit ca. 200 Ccm. salzsäurehaltigen Wassers übergossen, wodurch aller Gyps vollständig gelöst wurde. Die in solcher Weise ausgeschiedenen Kieselsäuremengen waren immer sehr gering und eigentlich nur als Spuren zu bezeichnen, da sie sich, wenn ich Wägungsversuche anstellte, nur auf Bruchtheile des Milligramms in der angewendeten Wasserportion beliefen. Dies stimmt auf das Geuaueste mit dem überein, was Thorpe und Morton neuerdings im irischen Meere[1]) gefunden, während ältere Angaben freilich etwas grössere Zahlen aufweisen.

Aus dem Gesagten ist leicht ersichtlich, wie so ganz unbegründet der Verdacht sein muss, dass die im Seewasser enthaltene Kieselsäure in irgend merkbarem Grade dazu beitragen könnte, die Resultate unzuverlässig zu machen.

Soll man sich eine Meinung über die Genauigkeit dieser

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **158**, 122.

Beobachtungen bilden, so ist es indessen nicht weniger nöthig, auch noch einen anderen Umstand in Erwägung zu ziehen, dem man einen Einfluss auf die erhaltenen Resultate zuschreiben könnte. Die Versuche sind nämlich nicht unmittelbar nach dem Schöpfen der Wasserproben ausgeführt worden, sondern erst nachdem dieselben eine längere oder kürzere Zeit aufbewahrt gewesen waren. Ueber den Zeitraum, welcher bei den einzelnen Proben bis zu ihrer Bestimmung verflossen, kann Folgendes angegeben werden: No. 1 eine Wasserprobe, welche Herr E. Rastrup, Führer eines Dampfschiffes, mir zu verschaffen die Güte hatte, war blos einige Tage alt; die Aufbewahrungszeit der übrigen Proben betrug dagegen bei No. 2—6 ungefähr $2^1/_4$ Jahre, bei 7—37 circa $1^1/_4$ Jahre, und bei 38—78 zwei bis vier Monate. Sie hatten sämmtlich an einem kühlen Orte in Flaschen, mit wohl eingeschliffenen Glasstöpseln gestanden. Es liegt also immerhin eine Möglichkeit dafür vor, dass sich durch Oxydation der im Seewasser nie ganz mangelnden organischen Bestandtheile eine geringere Quantität Kohlensäure auf Kosten der im Wasser aufgelösten Sauerstoffmenge gebildet haben könnte. Natürlich würde ein solcher Process nur auf die sauer gebundene Kohlensäure einen Einfluss ausüben, es sei denn, dass die Oxydation so weit fortgeschritten wäre, dass auch der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Bildung von Kohlensäure in Beschlag genommen würde, in welchem Falle dann die so gebildete Kohlensäure als neutral gebunden an die Stelle der zersetzten Schwefelsäure hätte eintreten müssen. Eine so weit fortgeschrittene Oxydation dürfte indessen nur dann denkbar sein, wenn man zum Verschluss der Flaschen Korkstöpsel benutzt hätte, da das im Seewasser aufgelöste Sauerstoffgas überflüssig dazu ausreicht, um alle ursprünglich vorhanden seienden organischen Bestandtheile zu oxydiren. Es kann auch bemerkt werden, dass es bei keiner der untersuchten Wasserproben möglich war, auch nur die geringste Spur von Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Um einigermaassen die Kohlensäuremenge abzuschätzen, welche sich in der angedeuteten Weise zu bilden im Stande ist, ersuchte ich meinen Freund Schmelck, der mit der Untersuchung

der festen Bestandtheile in dem von der Expedition befahrenen Meere beschäftigt gewesen ist, und welcher solcher Gestalt auch eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Menge der organischen Stoffe angestellt hat, um Mittheilung der nothwendigen Thatsachen. Nach seinen Angaben ist die Menge der organischen Stoffe nur sehr kleinen Variationen unterworfen, und es entfärbt 1 Liter Seewasser im Durchschnitt nur 3 Mgrm. Chamäleon, so dass unter Voraussetzung einer Reduction zu Oxydulsalz dasselbe Quantum nur gegen 0,8 Mgrm. Sauerstoff abgeben kann. Man wird daraus schliessen dürfen, dass die gebildete Menge von Kohlensäure unmöglich gross werden kann, wenn der Sauerstoffverbrauch, selbst bei einer so energischen Oxydation wie die, welche bei Anwendung des Chamäleon eintritt, so geringfügig ist. Was aber in ganz besonderem Grade dafür spricht, dass die Oxydation, welche in einer Wasserprobe beim Stehen unter den gewöhnlichen Verhältnissen vor sich gehen kann, vollständig ausser Betracht gelassen werden darf, ist der von Schmelck gefundene Umstand, dass das Vermögen des Seewassers zur Entfärbung des Chamäleon das gleiche ist, mag man nun eine frische Wasserprobe oder eine Jahre lang aufbewahrte dem Versuch unterwerfen.

Dass ein Theil der Kohlensäure während des langen Stehens verdampft sein sollte, muss ebenfalls als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden, wenn man sich erinnert, dass das Seewasser eine alkalische Flüssigkeit ist, welche nicht die geringste Spur von freier Kohlensäure enthält, und ihre sauer gebundene Kohlensäure mit solcher Kraft festhält, dass man eine Wasserprobe Stunden lang in dem von Jacobsen angegebenen Luftauskochungsapparat sieden lassen kann, ohne mehr als einen sehr unbedeutenden Bruchtheil derselben austreiben zu können. Grössere Gefahr droht offenbar von der entgegengesetzten Seite, dass nämlich das Wasser aus der Atmosphäre Kohlensäure an sich ziehen könnte. Für die Vermeidung dieser Fehlerquelle ist indessen durch sorgfältige Aufbewahrung in wohl verschlossenen Flaschen möglichst gesorgt gewesen.

Die Resultate selbst scheinen übrigens auch nicht darauf

hinzudeuten, dass die Brauchbarkeit der Wasserproben durch die Zeit ihrer Aufbewahrung beeinträchtigt worden wäre, insofern alle, ohne Rücksicht auf die sehr ungleichartige Dauer jenes Zeitraumes, ziemlich übereinstimmend dasselbe Resultat ergaben. Ich glaube darum auch mich nicht weit von der Wahrheit zu entfernen, wenn ich die von mir ausgeführten Beobachtungen in allem Wesentlichen als eben so gut ansehe, als wenn sie unmittelbar am Bord mit frisch geschöpften Wasserproben ausgeführt worden wären.

Was nun die mit der Methode zusammenhängenden Beobachtungsfehler betrifft, so werden die häufig ausgeführten Controlbestimmungen den nöthigen Beitrag zur Beurtheilung ihrer Grösse abgeben können. So ist bei 13 Controlbestimmungen betreffs der neutral gebundenen Kohlensäure die durchschnittliche halbe Differenz zwischen zwei an derselben Wasserprobe ausgeführten Beobachtungen auf 0,11 Mgrm. per Liter (Maximum 0,6) bestimmt, und betreffs der sauer gebundenen Kohlensäure auf 0,59 Mgrm. (Maximum 1,35).

Ausser dem variablen Fehler wird aber auch in letzterem Falle ein constanter anzunehmen sein, da es sich nicht vermeiden lässt, dass man bei der Arbeit in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre etwas, wenn auch nur unbedeutend, zu hohe Resultate erhält. Wenn der Fehler bei der Bestimmung der sauer gebundenen Kohlensäure sich am grössten ausweist, so wird der Grund hierfür hauptsächlich darin zu suchen sein, dass man beim Zurücktitriren mit Natronlauge, zumal wenn Rosolsäure als Indicator angewendet wird, eine sehr scharfe Endreaction erhält, während diese bei Weitem nicht so scharf ist, wenn man Baryt mittelst Oxalsäure zurücktitrirt. Zugleich ist noch zu bedenken, dass die als Ausdruck für die sauer gebundene Kohlensäure angeführten Zahlen die Fehler enthalten, welche sowohl bei der Bestimmung der neutral gebundenen, als bei der Bestimmung der gesammten Kohlensäuremenge begangen sind.

Wie man leicht übersehen kann, zeigen die in der Tabelle aufgeführten Zahlen, zumal in Betreff der neutral gebundenen Kohlensäure, eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung. Mit Ausnahme von 2 Beobachtungen, welche

beide an einer Wasserprobe angestellt sind, die unmittelbar an der Kante des Grönlandeises geschöpft wurde, liegt bei allen übrigen 63 Wasserproben die Menge der neutral gebundenen Kohlensäure zwischen den Grenzen von 51,4 und 55,4 Mgrm. per Liter, so dass die grösste Differenz sich auf 4 Mgrm. beläuft, was gewiss als eine sehr geringe Abweichung bezeichnet werden darf, wenn man erwägt, dass diese Zahlen ein Meeresgebiet umfassen, dessen Ausdehnung, sowohl von Nord nach Süd, als von West nach Ost gemessen, bedeutend mehr als 200 geographische Meilen beträgt. In Bezug auf die sauer gebundene Kohlensäure sind dagegen die auftretenden Differenzen bedeutend grösser und belaufen sich in ihren Grenzwerthen bis auf ungefähr 8 Mgrm. per Liter.

Ich habe mich lange damit bemüht, eine Gesetzmässigkeit in diesen Variationen zu entdecken, ohne dass es mir geglückt wäre, hier, ähnlich wie bei der im Wasser enthaltenen Luft, klare und zuverlässige Resultate zu erhalten, und zwar macht es keinen Unterschied, ob man das Tiefenverhältniss oder die geographische Lage als Ausgangspunkt für seine Betrachtungen erwählt.

Da also kein Theil des untersuchten Feldes vor dem anderen durch deutlich ausgeprägte Eigenthümlichkeiten sich auszeichnet, und da die auftretenden Differenzen überall klein sind, so wird der natürlichste Gebrauch, den wir von den erhaltenen Resultaten machen können, der sein, aus denselben Durchschnittswerthe abzuleiten, welche als Ausdruck für den Kohlensäuregehalt des untersuchten Meeres in seiner Gesammtheit angesehen werden können. Die Durchschnittswerthe, welche in solcher Weise als Hauptresultate aufzuführen wären, sind bezüglich der neutral gebundenen Kohlensäure

$$52{,}78 \pm 0{,}083 \text{ Mgrm. per Liter,}$$

mit einer wahrscheinlichen Abweichung der einzelnen Beobachtung von

$$\pm\ 0{,}662 \text{ Mgrm. per Liter;}$$

und bezüglich der sauer gebundenen Kohlensäure

$$43{,}64 \pm 0{,}16 \text{ Mgrm. per Liter,}$$

mit einer wahrscheinlichen Abweichung der einzelnen Beobachtung von

± 1,26 Mgrm. per Liter.

Nachdem es in solcher Weise zur Evidenz erhoben war, dass die von Jacobsen beobachteten Eigenschaften des Seewassers daher rühren, dass die im Seewasser enthaltene Mischung von Salzen in der Kochhitze die neutralen Carbonate zersetzt haben, so musste es sich als eine sehr interessante Aufgabe darstellen, auch die genauere Erklärung dieser Erscheinung aufzufinden.

Der nächstliegende Gedanke, welcher sich mir bei dieser Gelegenheit aufdrängte, war der, die Ursache dieser Zerlegung in den bekannten Eigenschaften des Chlormagnesiums zu suchen. Es liesse sich nämlich wohl eine Möglichkeit dafür denken, dass dieser Körper während des Kochens, selbst in Gegenwart eines Ueberschusses von Chlornatrium, eine Neigung haben könnte, sich allmählich zu spalten; die so gebildete Salzsäure würde dann einen Theil der Kohlensäure austreiben müssen. Gegen eine derartige Betrachtungsweise lassen sich indessen verschiedene Einwände geltend machen. Es ist nämlich von Jacobsen und mehreren Anderen nachgewiesen, dass Seewasser sich bis zur Trockenheit eindampfen lässt, und dass die Salze sogar bei einer Temperatur von 180° getrocknet werden können, ohne dass eine bemerkbare Menge von Salzsäure sich verflüchtigte. Es ist aber in der That auch nicht einmal nöthig, auf die Dissociation des Chlormagnesiums zurückzugehen, um eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen aufzufinden, man braucht sich vielmehr nur an die kohlensaure Magnesia und die Eigenschaften derselben zu halten, wie wir dieselben aus den Arbeiten der berühmtesten Chemiker kennen.

Nach den Angaben von Berzelius[1]), H. Rose[2]), Fritzsche[3]), Nörgaard[4]) und L. Joulin[5]) ist nämlich

---

1) Berzelius' Jahresber. **17**, 158.

2) Pogg. Ann. **83**, 435.

3) Daselbst **37**, 310.

4) K. Danske Videnselsk Skrift [5] **2**, 54 (1850).

5) Ann. Chim. Phys. [4] **30**, 271.

die bei höheren Temperaturen gebildete kohlensaure Magnesia immer mehr oder weniger basisch, ja nach Berzelius und H. Rose sind selbst die durch Mischung von Magnesialösung mit kohlensauren Alkalien in der Kälte gebildeten Niederschläge ärmer an Kohlensäure, als die gesättigte kohlensaure Magnesia. In Bezug auf die kohlensaure Magnesia findet man daher auch eine sehr grosse Anzahl zum Theil sich widersprechender Angaben, und man hat, bei verschiedenen Variationen der Darstellungsweise, sehr verschieden zusammengesetzte Salze erhalten, deren procentische Zusammensetzung nach der Analyse oft sehr mangelhaft mit der nach den aufgestellten Formeln berechneten Zusammensetzung übereinstimmt. Diese Verbindungen sind auch von einzelnen Verfassern als basische Salze von variabler Zusammensetzung betrachtet worden, und werden von L. Joulin sogar als eine Mischung wechselnder Mengen von Oxyd und Carbonat dargestellt. Es würde zu weit führen, hier die zahlreichen über diesen Gegenstand verfassten Abhandlungen durchzugehen; ich begnüge mich daher damit, auf Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie (6. Aufl. **2**, 432) hinzuweisen, wo man das Wesentlichste im Auszug beisammen findet.

Es möge mir indessen erlaubt sein, einige Aussprüche von H. Rose zu citiren, welche zeigen, wie die Wissenschaft bereits sehr lange im Besitz des Materials zur Erklärung der von Jacobsen gemachten Beobachtungen gewesen ist. H. Rose sagt Pogg. Ann. [3] **23**, 417 Folgendes:

„Als das Gesetz der einfachen chemischen Proportionen aufgestellt und hinreichend durch Versuche bewiesen worden war, ergab sich die Neutralität zweier sich zersetzender Salzauflösungen als eine ganz natürliche Folge des Gesetzes der bestimmten Verhältnisse, in denen sich alle Körper, also auch Säuren und Basen, mit einander verbinden."

„Aber das Gesetz, dass durch Zersetzung zweier neutraler Salze nach ihrer Auflösung in Wasser wiederum zwei neutrale Salze entstehen, ist nicht richtig, wenigstens nicht in der Allgemeinheit, wie es bisher ohne den geringsten Widerspruch angenommen worden ist."

„Es ist bemerkenswerth, dass die so ausserordentlich

vielen Ausnahmen, die bei diesem Gesetze stattfinden, nicht früher aufgefallen sind, obgleich mehrere derselben schon seit langer Zeit bekannt waren. Nur eine fast einzeln stehende Ausnahme erregte vor längerer Zeit ein allgemeines Aufsehen. Als man fand, dass eine Auflösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, welche für sich geröthetes Lackmuspapier bläut, mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche das Lackmuspapier unverändert lässt, versetzt, einen Niederschlag von gelbem phosphorsaurem Silberoxyd und eine Flüssigkeit giebt, welche gebläutes Lackmuspapier röthet, konnte diese Erscheinung nicht früher genügend erklärt werden, als bis die interessanten Untersuchungen von Clarke, und die sinnreiche Deutung derselben durch Graham bekannt wurde."

„Aber vor weit längerer Zeit schon hatte man Erscheinungen beobachtet, die eben so räthselhaft waren, als der beschriebene Fall. Man hatte schon oft bemerkt, dass aus der Auflösung eines neutralen kohlensauren Alkalis durch Zersetzung vermittelst einer Auflösung eines neutralen Salzes von Magnesia, von Zinkoxyd oder von einem andern ähnlich zusammengesetzten Metalloxyd Kohlensäuregas entwickelt werde, besonders wenn die Fällung des kohlensauren Oxyds in der Wärme geschieht, und eine grosse Reihe von Versuchen, die man besonders in neuerer Zeit angestellt hat, hat ergeben, dass die meisten der kohlensauren unlöslichen Salze, welche man durch Zersetzung neutraler Salzauflösungen erhält, nicht die entsprechende Zusammensetzung des kohlensauren Alkalis haben, das zu ihrer Erzeugung angewandt worden ist. Sie enthalten weniger Kohlensäure; aber obgleich die Untersuchungen oft von sehr bewährten Chemikern angestellt worden sind, so hat man ihre Zusammensetzung sehr wenig übereinstimmend gefunden."

H. Rose hat auch durch Versuche, welche er an derselben Stelle beschreibt, gefunden, dass warm gefällte basisch-kohlensaure Magnesia weniger Kohlensäure enthält, wenn dieselbe nach der Fällung noch einige Zeit gekocht wird, als wenn sie sofort analysirt wird.

Es kann nach dem Gesagten nicht mehr zweifelhaft sein, dass die kohlensaure Magnesia bei höheren Temperaturen zersetzt wird, und sehr verschiedene Zusammensetzung annimmt, je nachdem sie länger oder kürzer gekocht wird. Freilich ist nirgends in den früheren Versuchen nachgewiesen, dass man auf diese Weise Magnesia vollständig von der Kohlensäure befreien könnte, aber man muss hierbei auch darauf Rücksicht nehmen, dass man bei den früheren Versuchen zweifelsohne überall mit ziemlich grossen Portionen des Niederschlages gearbeitet hat, die sich natürlich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie kleinere Mengen, zersetzen lassen.

Um nachzuweisen, dass kleine Quantitäten kohlensaurer Magnesia durch Kochen sich vollständig in reines Oxyd umwandeln lassen, ging ich in folgender Weise zu Werke. Von vollständig reiner, frischer, ausgeglühter Soda wurden 0,432 Grm. abgewogen und in 100 Ccm. kohlensäurefreien destillirten Wassers aufgelöst. Ebenso wurde eine 13procentige Auflösung gewöhnlicher reiner, schwefelsaurer Magnesia angefertigt, nachdem das Salz im Voraus durch öfteres Umkrystallisiren von allen Unreinigkeiten befreit worden war. Eine Mischung von 15 Ccm. der Sodaauflösung mit 50 Ccm. der Bittersalzlösung, mit etwas über $^1/_4$ Liter frisch ausgekochtem, noch warmem Wasser verdünnt, wurden in einem kohlensäurefreien Luftstrom in Classen's Apparat ungefähr 2 Stunden lang gekocht, indem die entweichende Kohlensäure wie früher durch titrirtes Barytwasser aufgefangen und bestimmt wurde. In der angewendeten Menge Sodaauflösung waren 63,3 Mgrm. Soda enthalten, welche 26,3 Mgrm. Kohlensäure entsprechen, während bei zwei in solcher Weise angestellten Experimenten ein Mal 26,8 und das andere Mal 27,7 Mgrm. als ausgetrieben gefunden wurden. Bei der Wiederholung des Versuchs mit einer etwas grösseren, auf's Neue gewogenen Quantität Soda fand ich 34,1 Mgrm. Kohlensäure, statt der berechneten 33,2 Mgrm. ausgetrieben. Während des Kochens war die Auflösung anfangs vollständig klar; nach Verlauf von ca. $^1/_2$ Stunde fing aber ein Niederschlag von Magnesia an, sich abzuscheiden, in welchem ich

trotz aller angewendeten Mühe nicht die geringste Spur von Kohlensäure habe nachweisen können.

Die basisch kohlensaure Magnesia ist nämlich nach H. Rose und Anderen, sowohl in Wasser, als in anderen Salzen nicht unbedeutend auflöslich, so dass bei kleineren Mengen kein Niederschlag entsteht, und es ist deshalb durchaus nicht auffallend, dass das Oxyd bei so verdünnten Auflösungen, wie hier angewendet wurden, nicht früher ausgefällt wurde, ehe dasselbe durch Kochen von seiner Kohlensäure befreit war.

Wird Seewasser unter Concentration gekocht, so kann es sehr leicht vorkommen, dass man diese Ausscheidung von Magnesia übersieht, da dieselbe erst nach Verlauf einiger Zeit eintritt, so dass man versucht sein könnte, die Trübung der Ausfällung von Gyps in der concentrirten Flüssigkeit zuzuschreiben. Die Ausscheidung wird übrigens auch, wenn das Eindampfen in einem offenen Gefäss vor sich geht, dadurch bedeutend aufgehalten werden, dass das Entweichen der Kohlensäure in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre viel langsamer vor sich geht, als im kohlensäurefreien Luftstrom, und man kann sich deshalb nicht verwundern, dass diese Ausfällung von Magnesia, so weit mir bekannt, nicht früher beobachtet worden ist, mit einziger Ausnahme davon, dass Usiglio[1]) im getrockneten Residuum freie Magnesia nachgewiesen hat. Wenn man indessen Seewasser ohne Concentration in einer kohlensäurefreien Atmosphäre mit umgekehrtem Kühler kocht, wie dies vermittelst des Classen'schen Apparates sich leicht ausführen lässt, so zeigt sich das Phänomen sehr deutlich in derselben Weise, wie beim Kochen einer Mischung von Soda und Bittersalz, indem nämlich nach ungefähr halbstündigem Kochen ein Niederschlag sich auszuscheiden anfängt, der aus reiner, sowohl kohlensäure- als kalkfreier Magnesia neben einer Spur von Kieselsäure besteht, welche letztere von dem benutzten Glasgefäss herrührt. Wenn man gleichzeitig die entweichende Kohlensäure auffängt und bestimmt, so zeigt es sich, dass

1) Dies. Journ. 46, 106.

die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlensäure entweicht, nicht so sehr vom Concentrationsgrade, als von der Dauer der Zeit abhängt, während welcher das Kochen fortgesetzt wird, da auch in dieser Weise ein ca. 2stündiges Kochen dazu ausreicht, eine vollkommene kohlensäurefreie Flüssigkeit zu erhalten.

Hiernach dürfte, wie ich hoffe, ein genügender Beweis dafür beigebracht sein, dass das Vermögen des Seewassers, während des Kochens neutrale Carbonate zu zersetzen, den gradweisen Umsetzungen zwischen den im Seewasser enthaltenen kohlensauren Salzen und den Magnesiaverbindungen zuzuschreiben ist, und die von Jacobsen am Seewasser beobachteten Eigenschaften müssen deshalb auch in höherem oder geringerem Grade allen anderen magnesiahaltigen Mineralwassern zukommen, oder — wenn man Rose's oben citirte Aeusserungen zu Grunde legt — für alle Salzauflösungen eigenthümlich sein, so weit dieselben ausser Alkalien und Erdalkalien gleichzeitig noch auflösliche Salze einiger der schwachen Basen umfassen, welche mit der Kohlensäure unbeständige Verbindungen eingehen. Dieser Umstand wird darum auch ohne Weiteres so ziemlich allen den zahlreichen, zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen freier und gebundener Kohlensäure bei Mineralwassern in Anwendung gebrachten Methoden den Stempel grösserer oder geringerer Unzuverlässigkeit aufdrücken, sobald dieselben für magnesiahaltige Wasser benutzt werden sollen, insofern man bei jenen zur Bestimmung der neutral gebundenen Kohlensäure entweder das Residuum der Eindampfung verwendet, oder doch auf andere Weise einen Kochprocess eintreten lässt, welcher nach dem eben Gesagten unzulässig ist.

Es wird schliesslich hier nicht an der unrechten Stelle sein, noch kurz die Anschauungsweisen zu berühren, welche sich seit älteren Zeiten in Bezug auf die im Seewasser enthaltenen Carbonate geltend gemacht haben.

Nach den Methoden, durch welche diese Stoffe von den älteren Verfassern bestimmt worden sind, konnten dieselben nur in der Form von kohlensaurem Kalk ausgeschieden werden, dem höchstens, wie einzelne dies gefunden, ein

wenig kohlensaure Magnesia beigemischt war; aber hieraus folgt keineswegs, dass dieselben nothwendiger Weise auch ursprünglich unter dieser Gestalt im Seewasser vorkommen müssten; diese Annahme ist im Gegentheil so wenig sicher, dass ich vielmehr derselben bestimmt zu widersprechen geneigt bin. Kocht man nämlich Seewasser in dem von Jacobsen beschriebenen Luftauskochungsapparat, so entweichen, wie bereits früher bemerkt, nur sehr kleine Quantitäten Kohlensäure, und man kann dieses Kochen mit abwechselnder Abkühluug eine ganze Stunde lang fortsetzen, ohne mehr als einen Bruchtheil des Milligramms per Liter ausgetrieben zu erhalten. Der Siedepunkt wird hier im Anfang sehr niedrig liegen, steigt aber, je nachdem die entweichende Luft und der gebildete Wasserdampf den Druck vermehren, sehr rasch, so dass ich bereits während der ersten Hälfte der Operation eine Temperatur von 89° beobachtet habe. Wenn solcher Gestalt die im Seewasser enthaltenen sauren Carbonate einen so hartnäckigen Widerstand gegen die Zersetzung zeigen, dass sie eine ganze Stunde lang ohne irgend welchen nennenswerthen Erfolg einer Temperatur von etwa 90 Grad und mehr ausgesetzt werden können, so scheint mir hier ein Merkmal vorzuliegen, das viel bestimmter auf saures kohlensaures Natron, als auf sauren kohlensauren Kalk hindeutet; es würde überdies schwer fallen, die deutliche alkalische Reaction des Seewassers zu erklären, wenn man nicht annehmen will, dass die Carbonate, wenigstens zum grossen Theil, aus Alkalisalzen bestehen.

In Bezug auf die Quantität der im Seewasser vorkommenden kohlensauren Salze zeigen die darüber existirenden Angaben nur sehr dürftige Uebereinstimmung. In der Regel sprechen dieselben nur von Spuren, bisweilen läugnen sie sogar das Vorkommen dieser Stoffe ganz. In einzelnen Fällen werden dagegen wiederum verhältnissmässig bedeutende Mengen angeführt. So findet:

von Bibra[1]): Nichts.

Robinet und Lefort[2]) im rothen Meere: Spuren.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 90.

[2]) Compt. rend. 62, 436.

Pisani[1]) bei Bujuk-Déré im Bosporus: 0,1569 Grm. per Liter.

C. Knauss[2]): 0,011 Grm. per Liter.

Thorpe und Morton[3]) im irischen Meere: 0,04754 in 1000 Theilen Wasser.

Jacobsen in der Nordsee: 0,018 bis 0,028 Grm. per Liter.

Vierthaler[4]) im adriatischen Meere: 0,315 Grm. per Liter.

F. Wibel[5]) im jonischen Meere: Nichts.

Buchanan[6]) in den südlichen Meeren: entweder Nichts oder nur sehr kleine Mengen.

So grosse Unterschiede würden natürlich sehr auffallend sein, falls man die Resultate dieser Beobachtungen als durchaus correct ansehen müsste. Dies ist indessen nicht möglich, da alle ohne Ausnahme nach Methoden ausgeführt sind, welche nur bei ganz speciellen Zusammensetzungen des Meereswassers zu einigermaassen richtigen Resultaten führen konnten.

Durch die früheren, in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche ist der Beweis dafür geliefert, dass Seewasser, unter allen Umständen wenigstens das vom Verfasser untersuchte Seewasser, beim Kochen in kohlensäurefreier Luft seine gesammte neutral gebundene Kohlensäure verliert; und ebenso muss es nach den von v. Bibra und Buchanan ausgeführten Beobachtungen als vollständig ausgemachte Thatsache angesehen werden, dass gewöhnliches Oceanwasser beim Eindampfen zur Trockne, selbst in kohlensäurehaltiger Atmosphäre, bisweilen ein durchaus kohlensäurefreies Residuum geben kann, während dies vielleicht eben so oft nicht der Fall ist, da von Buchanan oft und von Jacobsen immer Carbonate im Rückstande gefunden wurden. Wenn die neu-

1) Compt. rend. **41**, 532.
2) Petersb. Acad. Bull. **2**, 203 (1860).
3) Ann. Chem. Pharm. **158**, 122.
4) Wien. Acad. Ber. [2] **56**, 479.
5) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 184.
6) Proc. Royal Soc. **24**, 604.

tral gebundene Kohlensäure während des Eindampfens ausgetrieben wird, wird sich gleichzeitig immer die äquivalente Menge Magnesia ausscheiden, welche, wenn das Residuum bis zur Bestimmung in kohlensäurehaltiger Luft steht, wieder Kohlensäure aufnehmen kann, und es ist darum leicht erklärlich, dass man beim Eindampfen sehr verschiedene Resultate erhalten kann, selbst in Seewasser von vollkommen identischer Zusammensetzung.

Eine zur Bestimmung der Carbonate häufig angewandte Methode besteht darin, dass man das Seewasser ungefähr eine Stunde lang unter steter Erneuerung des verdunsteten Wassers kochen lässt, darauf den ausgeschiedenen Niederschlag abfiltrirt und wiegt, wie dies Vierthaler u. A. gemacht haben; während F. E. Thorpe und E. H. Morton aus der im Seewasser ursprünglich enthaltenen Kalkmenge und der in der Flüssigkeit nach Abfiltriren des durch das Kochen ausgeschiedenen Niederschlags zurückgebliebenen Kalkmenge die Menge des kohlensauren Kalks berechnen.

Es erhellt aus denselben Gründen, wie oben, dass dieses Verfahren, auf gewöhnliches Oceanwasser angewendet, zu ganz und gar werthlosen Resultaten führen muss, ohne dass man jedoch mit Sicherheit behaupten dürfte, dass dies Urtheil auch in Bezug auf das von Vierthaler untersuchte Wasser zutreffend zu sein brauchte, da dieses eine von der des gewöhnlichen Meerwassers sehr abweichende Zusammensetzung hat. Nach den zahlreichen und werthvollen Analysen des Seewassers, welche wir Professor Forchhammer verdanken, enthält das Wasser der grossen Weltmeere ohne sonderlich grosse Variationen in dem gegenseitigen Verhältniss der Bestandtheile durchschnittlich:

Chlor + Brom	1,895 %
Schwefelsäure (SO_3)	0,225 „
Magnesia	0,210 „
Kalk	0,056 „

während Vierthaler im adriatischen Meere gefunden hat:

Chlor + Brom	2,264 %
Schwefelsäure	0,262 „
Magnesia	0,237 „
Kalk	0,371 „

Die unverhältnissmässig grosse Vermehrung der Kalkmenge, ohne entsprechende Vermehrung der Schwefelsäuremenge, wird dazu beitragen, dass das von Viertbaler untersuchte Wasser eine viel grössere Neigung dazu zeigen wird, beim Kochen Kalk auszuscheiden, als dies sonst der Fall, und es lässt sich wohl vorstellen, dass dadurch die gewöhnlichen Phänomene nicht wenig verrückt werden mussten.

Was die von Thorpe und Morton ausgeführten Beobachtungen betrifft, so besteht in einer Hinsicht ein wesentlicher Unterschied zwischen den von diesen Verfassern und den von mir erhaltenen Resultaten. Bevor ich auf die von diesen Herren veröffentlichte Abhandlung aufmerksam wurde, war mir aufgefallen, dass sich aus dem Seewasser beim Kochen im Classen'schen Apparat ein Niederschlag von Magnesia ausschied, der ein wenig vom Glase herrührende Kieselsäure enthielt; ich habe aber in diesem Niederschlag niemals weder Kohlensäure noch Kalk nachweisen können, mochte ich nun den Kochprocess in einem früheren oder späteren Stadium abbrechen, oder mochte die neutral gebundene Kohlensäure ganz oder nur theilweise ausgetrieben sein. Freilich geben auch Thorpe und Morton nirgends ausdrücklich an, dass sie den ausgefällten Niederschlag auf Kalk untersucht haben, aber aus dem, was sonst bemerkt wird, ergiebt es sich mit grosser Bestimmtheit, dass dies der Fall gewesen sein muss.

Dass Vierthaler aus einem abnorm zusammengesetzten Seewasser, wie das, welches im adriatischen Meere fluthet, kohlensauren Kalk ausfällen konnte, dürfte nicht gerade Verwunderung erwecken; um so auffallender erschien es mir aber, wenn derselbe Fall beim Wasser des irischen Meeres eintreten sollte, da dieser Meerestheil beständig durch kräftige Strömungen frische Wassermengen aus dem grossen Weltmeere aufnimmt, und dasselbe in seiner ganzen Zusammensetzung mit dem von der norwegischen Nordmeerexpedition untersuchten Gebiete so grosse Analogien zeigt. Ich habe deshalb Thorpe's und Morton's Versuche ohne irgend welche Veränderung mit mehreren der von der norwegischen Expedition heimgebrachten Wasserproben wiederholt, fand

aber immer dasselbe Resultat, dass im ausgeschiedenen Niederschlage trotz aller angewandten Mühe auch nicht eine Spur, sei es von Kohlensäure, sei es von Kalk zu entdecken war.

Aus dem vorhin Entwickelten wird es sich ergeben, dass man aus den älteren Angaben durchaus keinen bestimmten Schlüss auf die Menge der Carbonate in den grossen Weltmeeren machen kann. Es sieht freilich so aus, als ob die von Buchanan ausgeführten Bestimmungen der Kohlensäure im atlantischen Meere (bei welchen Versuchen er zuerst nach vorherigem Zusatz von Chlorbarium eindampfte, und schliesslich vermittelst starker Salzsäure vergeblich sich bestrebte, Kohlensäure im Residuum nachzuweisen) mit Sicherheit eine obere Grenze für die vorhandene Carbonatmenge abgeben müssten; in Wirklichkeit ist dies jedoch keineswegs der Fall.

Wie bekannt, beschützen unauflösliche Sulfate die Carbonate vor Zersetzung, sogar dann, wenn zum Austreiben der Kohlensäure so radicale Mittel, wie concentrirte Schwefelsäure in Anwendung gebracht werden, so dass man aus diesem Grunde es sogar für nöthig gefunden hat, die von Fresenius und Will angegebene Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in neutralen Carbonaten einer Modification zu unterwerfen.[1]) Die von Buchanan vorgenommene Untersuchung auf Kohlensäure im Residuum können darum nicht als Beweis dafür betrachtet werden, dass solche nicht vorhanden gewesen, und aus seinen eigenen Aussprüchen geht es auch deutlich hervor, dass er selbst derselben Meinung gewesen ist.

Um darüber in's Klare zu kommen, in wie weit beim Kochen des Seewassers die Zersetzung der in demselben enthaltenen neutralen Carbonate in grösserer Ausdehnung auch dann noch vor sich geht, wenn die Flüssigkeit unauflösliche Sulfate enthält, habe ich einige Versuche nach dem von Buchanan vorgeschlagenen Verfahren angestellt. Aus einigen Wasserproben, welche bei Untersuchung mittelst der von mir angewendeten Methode in Summa an sauer und

---

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse 5. Aufl., S. 364—66.

neutral gebundener Kohlensäure einen Gehalt von 96 Mgrm. und darüber per Liter gezeigt hatten, erhielt ich durch Eindampfen zur Trockne, nach Zusatz von Chlorbarium, nur gegen 50 Mgrm. ausgetriebene Kohlensäure, nur in einem ganz vereinzelten Falle ausnahmsweise über 50 Mgrm. per Liter. Dies besagt mit anderen Worten: die ausgetriebene Kohlensäuremenge war nicht sonderlich höher, als die von Buchanan für das Wasser der Aequatorialgegenden angegebene, und belief sich nur auf wenige Milligramm über den Werth, der nach zuverlässigen Beobachtungen der sauer gebundenen Kohlensäure allein zukommt. Die im Residuum zurückgebliebenen Carbonate nachzuweisen, war indessen auch mir nicht möglich.

Die Frage nach der Menge der Carbonate in den südlichen Meeren muss daher immer noch als eine offene betrachtet werden. Hoffentlich ist noch ein Theil der von den Reisen der Challengerexpedition heimgebrachten Wasserproben vorhanden, durch deren Untersuchung ein wichtiger Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen gegeben werden könnte.

Schliesslich benutze ich diese Gelegenheit, um Herrn Professor Waage meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für den Beistand, den derselbe mir in mancher Hinsicht bei meinen Arbeiten über diese Fragen geleistet hat.

Die hier beschriebenen Beobachtungen sind, so weit dieselben nicht am Bord während der Expedition angestellt wurden, im chemischen Laboratorium der Universität Christiania ausgeführt worden.

Christiania, April 1879.

Nachschrift.

Nachdem obige Abhandlung schon norwegisch niedergeschrieben, aber noch nicht in's Deutsche übersetzt war, traf hier das 2. und 3. diesjährige Heft der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie ein, in welchen

E. Bohlig eine Abhandlung[1]) veröffentlicht, aus welcher ich erfahre, dass derselbe bei seiner Arbeit mit natürlichen Mineralwassern Umsetzungen zwischen kohlensaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia beobachtet hat, die vollständig dem entsprechen, was ich nach den oben beschriebenen Versuchen hinsichtlich des Seewassers gefunden habe. Diese Umsetzungen können somit, da sie von zwei unabhängig von einander arbeitenden Chemikern beobachtet worden sind, als zweifellose Thatsachen angesehen werden.

Aus der angeführten Arbeit Bohlig's sah ich ferner, dass derselbe bereits im Sommer 1878 eine Abhandlung[2]) über dasselbe Thema veröffentlicht hat, welche bisher meiner Aufmerksamkeit entgangen war. Dieselbe würde indessen keinen wesentlichen Einfluss auf meine Untersuchungen haben ausüben können, da die wichtigsten der Beobachtungen, welche mich zu denselben Resultaten geführt, die Bohlig dort zuerst beschrieben, bereits 3—4 Monate früher ausgeführt waren, ehe seine erste Abhandlung gedruckt vorlag.

Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff;

von

Joh. Stingl und **Th. Morawski,**
Professoren an der k. k. Staatsgewerbeschule in Czernovitz.

In der Pariser Weltausstellung im Jahre 1878 nahm auf dem Gebiete der chemischen Grossindustrie die neue Methode der Wiedergewinnung des Schwefels und des kohlensauren Kalkes aus den Sodarückständen nach Schaffner und Helbig die hervorragendste Stelle ein. Die genannten Herren verfassten aus Anlass der Ausstellung eine ausführ-

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. **18**, 195.
[2]) Daselbst **17**, 301.

liche Beschreibung ihrer Methode und brachten detaillirte Pläne der Anlage und Apparate der erwähnten Methode. Inzwischen erfolgten Berichte über dieselbe durch Professor Dr. W. Gintl[1]) in Prag und durch Professor Dr. G. Lunge.[2]) Eine kurze Notiz brachte ferner die Chemikerzeitung.[3]) Nach der erwähnten Brochüre besteht diese Methode darin, dass die frischen Sodarückstände in hermetisch geschlossene, eiserne, mit einem Rührwerke versehene Recipienten gelangen und dort mit einer entsprechenden Menge von Chlormagnesium versetzt werden. Hierbei verläuft „bei einer bestimmten höheren Temperatur“ folgender Process:

$$\text{I)} \quad CaS + MgCl_2 + 2H_2O = CaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Hierbei darf in dem Apparate kein Druck herrschen, im Gegentheile wird der gebildete Schwefelwasserstoff mittelst Ventilatoren oder Pumpen aus den Apparaten entfernt. Die Brochüre erwähnt dann, dass diese Umsetzung des Schwefelcalciums auch durch ein Gemenge von $MgCl_2$ und HCl vorgenommen werden kann, was sich offenbar nach dem Preise des wiedergewonnenen kohlensauren Kalkes und der Salzsäure richten wird.

Man erhält bei dieser ersten Operation einen grossflockigen Niederschlag von $Mg(OH)_2$ und den unzersetzten Rückstand der Sodabeschickung (kohlensaurer Kalk, Kohle, Aluminate, Silicate, Sand u. s. w.) in der beiläufigen Menge von 20 bis 30 % der verwendeten Sodarückstände. Diese festen Substanzen sind theils grobkörnig — die unzersetzten Rückstände —, theils sind sie locker und flockig — das Magnesiumhydroxyd. Wird daher diese Flüssigkeit durch feine Siebe filtrirt, so geht das flockige Magnesiumhydroxyd mit der Chlorcalciumlösung durch das Sieb und die gröberen unzersetzten Rückstände bleiben auf dem Siebe zurück. Hierdurch wird eine zweckmässige Reinigung des zu regenerirenden kohlensauren Kalks bewerkstelligt.

---

[1]) Oesterreichische Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie in Prag.

[2]) Dingler's Journ. **231**, 345.

[3]) 3. Jahrgang, S. 114.

In die so vorbereitete, das $Mg(OH)_2$ enthaltende Chlorcalciumlösung wird in eigenen Gefässen Kohlensäure geleitet, und es geht hierbei folgende Reaction vor sich:

$$\text{II)}\quad CaCl_2 + Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3 + H_2O.$$

Wenn man aber aus der erwähnten Flüssigkeit das $Mg(OH)_2$ absetzen lässt, was leicht und rasch erfolgt, so kann man eine klare Lösung von Chlorcalcium abziehen und dieselbe später bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schweflige Säure benutzen.

Der bei der Reaction I gewonnene Schwefelwasserstoff wird nun mit schwefliger Säure und einer wässrigen Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium in Wechselwirkung gebracht, und zwar besagt die Brochüre in nahezu äquivalenten Mengen. Diese Einwirkung erfolgt entweder in Bottichen oder in Thürmen, in welch' letzterem Falle Schwefelwasserstoff an der tiefsten Stelle und etwas höher schweflige Säure in den Thurm eintreten, während die Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ den Gasen von oben nach unten entgegenfliesst. Die schweflige Säure kann entweder aus einem Kiesofen, oder durch Verbrennung von H_2S, oder aus SO_2-haltigen Gichtgasen gewonnen werden. Sie kann entweder direct in die Zersetzungsapparate geleitet oder nach Art der Salzsäurecondensation in Wasser, Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung geleitet werden. Die Brochüre erwähnt nun weiter: Wenn man die Lösungen von H_2S und SO_2 mischt in dem Verhältnisse $SO_2 : 2\,H_2S$, so findet folgende einfache Reaction statt: $SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O$. Der hierbei entstehende Schwefel scheidet sich im feinst vertheilten Zustande ab, und es entsteht eine milchige Flüssigkeit, in welcher der abgeschiedene Schwefel in Suspension erhalten wird. Fügt man aber eine Lösung von $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ hinzu, so scheidet sich der Schwefel flockig aus, da hierdurch die bekannte Bildung von Pentathionsäure verhindert wird. Der abgeschiedene Schwefel setzt sich in Folge seiner flockigen Beschaffenheit leicht ab und kann von der Salzlösung leicht getrennt werden, was ausserhalb der Thürme in einfachen Filtern geschieht. Die Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ kann von Neuem verwendet werden.

Dies in Kurzem die interessanten Processe, die Schaffner-Helbig in ihrer patentirten Methode zur Anwendung bringen. Die Wichtigkeit derselben für den Leblanc'schen Sodaprocess hat Lunge in dem früher erwähnten Berichte hervorgehoben.

Mit dem Studium der Thionsäuren beschäftigt, zog diese Methode in chemischer Beziehung unsere Aufmerksamkeit in besonderem Grade auf sich, und wir studirten den neuen Process in seinen einzelnen Phasen. Die Resultate dieser Studien ergänzen und erklären diese interessante Methode. Jedem Chemiker muss es vor Allem mit Befriedigung erfüllen, dass endlich mit dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren der Schwefelregeneration aus den Sodarückständen auch auf diesem Gebiete einfache, bestimmt verlaufende Reactionen zur Anwendung kommen, so dass diese Methode zu einer echt wissenschaftlichen wurde, die gleichzeitig für das praktische Leben wichtige Folgen hat; denn die bis jetzt im Grossen verwendeten Schwefelregenerationsmethoden von L. Mond, M. Schaffner und P. W. Hofmann kranken alle an Zufälligkeiten und an verschiedenen neben einander verlaufenden Processen, welche bei der für diese Methode nothwendigen Oxydation der Sodarückstände stattfinden. Daher kommt es auch, dass nach den genannten Methoden höchstens 50—60 % des in den Sodarückständen vorhandenen Schwefels zu gewinnen sind, während mittelst der neuen Schaffner-Helbig'schen Methode nach Angabe der Erfinder bis 90 % Schwefel erhalten werden.

Wenn wir im Allgemeinen die Schaffner-Helbig'sche Methode betrachten, so beruht sie im Wesentlichen auf dem Process, welchen Gossage zuerst versuchte, nämlich aus dem Schwefelcalcium der Sodarückstände direct Schwefelwasserstoff zu erzeugen, um diesen Schwefelwasserstoff dann auf Schwefel zu verwerthen. Gossage verwendete bekanntlich 1838 zur Zersetzung des Schwefelcalciums zuerst feuchte Kohlensäure und liess den Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure und Wasser einwirken, allein der Schwefel schied sich nicht in geeigneter Weise ab. Hierauf liess er H_2S und SO_2 bei höherer Temperatur auf einander einwirken, indem er einen

Theil des H_2S verbrannte und die hierbei entstehende SO_2 dann mit unverändertem H_2S, der über dem Roste einströmte, bei höherer Temperatur zur Wechselwirkung brachte, so dass der Schwefel in dampfförmigem Zustande aus dem Ofen kam und in Thürmen durch Wasser condensirt wurde. Allein mit dem Schwefelwasserstoffe ging Kohlensäure fort, so dass die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs nicht leicht war. Endlich fand Gossage 1857, dass Wasserdampf bei höherer Temperatur CaS zersetzt in H_2S und CaO, so dass dem entweichenden H_2S keine Kohlensäure beigemengt war. Aber auch diese Methode konnte sich in der Praxis nicht Eingang verschaffen. Schon früher, 1856, zersetzte P. A. Favre in Montpellier die in Wasser suspendirten Sodarückstände durch Salzsäure und leitete den Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure. Auch diese Methode scheiterte in der Praxis und zwar daran, dass der Schwefel aus der Flüssigkeit nicht ausgeschieden werden konnte. Das Neue und der Erfolg der Schaffner-Helbig'schen Methode liegt nun nicht nur in dem neuen Processe der Schwefelwasserstofferzeugung, sondern auch und vor Allem in der Verwendung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösungen bei der Einwirkung von SO_2 auf H_2S.

Zu dem letzten Punkte müssen wir bemerken, dass im Jahre 1850 Sobrero und Selmi[1]) angaben, dass der bei Zersetzung wässriger schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Schwefel mit wenig Wasser eine Emulsion bilde, mit viel Wasser eine fast klare Flüssigkeit, die jedoch keine Lösung ist. Durch Salzlösungen wird er als zähe, elastische Masse abgeschieden, die sich sehr lange unverändert erhält. De Lucca und Ubaldini[2]) fanden, dass „sel marin“ (Meersalz) den Schwefel, herrührend von obiger Zersetzung, in flockiger Form abscheide.

Die Beantwortung der Frage, warum dies geschehe, vermissen wir bei allen diesen Beobachtungen. Schaffner-Helbig bleibt das Verdienst gewahrt, diese hingeworfenen

---

[1]) Kraut-Gmelin, 6. Aufl., I. Bd., 2. Abth., S. 165.
[2]) Compt. rend. **64**, 1202.

Angaben für einen wichtigen Zweck nutzbar gemacht zu haben. Nach diesen einleitenden Bemerkungen wollen wir über die Resultate unserer eigenen Studien berichten.

Einwirkung von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium.

Zum Studium dieser Reaction stellten wir uns Schwefelcalcium durch Glühen eines Gemenges von Gyps mit Kohle im Sefström'schen Ofen dar. Die Masse war von etwas unveränderter Kohle grau und entwickelte bei Behandlung mit Salzsäure ca. 40% Schwefelwasserstoff. G. Lunge giebt in dem erwähnten Berichte an, $MgCl_2$ wirke auf die frischen Sodarückstände energisch ein. Uns standen leider keine frischen Sodarückstände zur Verfügung, und wir substituirten denselben das direct bereitete Schwefelcalcium. Die Einwirkung verschieden concentrirter Lösungen von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Atmosphärendrucke durchaus nicht energisch. Man bemerkt unter diesen Umständen keine Gasentwicklung, nur ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt auf. Anders verläuft die Reaction bei höherer Temperatur. Wir fanden, dass die Höhe der Temperatur, bei welcher energische Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, abhängig ist von der Concentration der zur Verwendung kommenden Chlormagnesiumlösung. Eine ganz concentrirte Chlormagnesiumlösung entwickelt mit Schwefelcalcium bei 40°—45° Schwefelwasserstoff, während eine 10proc. Lösung erst bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkte des Wassers zersetzt wird. Da wir in der uns zur Verfügung stehenden Literatur nirgends eine Erklärung dieses Processes fanden, und Schaffner und Helbig auch keine geben, so fragten wir uns, welches sind die Ursachen dieser Reaction und welche chemischen Vorgänge finden dabei statt? Um diese Frage zu beantworten, verfuhren wir folgendermaassen: Schwefelcalcium wurde mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium bei gewöhnlicher Temperatur (17°) versetzt und etwas umgerührt. Es fand nur eine geringe, durch den Geruch wahrnehmbare Schwefelwasserstoffentwicklung statt. Die Lösung wurde

rasch abfiltrirt. Das anfangs klare Filtrat zeigt nun folgendes Verhalten. Beim Stehen an der Luft trübt es sich und scheidet einen flockigen, unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Körnchen erkennbaren Niederschlag ab. Dieselbe Abscheidung erfolgt auch beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser und heftigem Schütteln. In beiden Fällen tritt keine merkliche Bildung von Schwefelwasserstoff auf. Wird dieser Niederschlag aber mit HCl behandelt, so entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefel wird ausgeschieden: ein Beweis, dass dieser Niederschlag ein Polysulfuret ist; da die filtrirte Flüssigkeit Chlormagnesium enthält, so halten wir diese flockigen Ausscheidungen für die Verbindung Mg_4S_5.[1]) Die Bildung dieses Körpers ist nur dann möglich, wenn Einfach-Schwefelmagnesium in Lösung ging, und wir erklären uns den Vorgang nach folgender Gleichung:

$$5\,MgS + H_2O + O = Mg_4S_5 + Mg(OH)_2.$$

Wird nun Mg_4S_5 mit Salzsäure behandelt, so entstehen die oben erwähnten Körper nach dem Schema:

$$Mg_4S_5 + 8\,HCl = 4\,MgCl_2 + 4\,H_2S + S.$$

Wird aber das ursprüngliche Filtrat, welches Einfach-Schwefelmagnesium enthalten muss, erhitzt, so entsteht kein Mg_4S_5, sondern es entweicht stürmisch Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich Magnesiumhydroxyd aus. Aus diesen Beobachtungen gehen folgende wichtige Schlüsse hervor: $MgCl_2$ setzt sich mit CaS in der Kälte nach folgender Gleichung um:

$$MgCl_2 + CaS = CaCl_2 + MgS.$$

Nach unseren Versuchen ist das Schwefelmagnesium in Wasser leichter löslich, als die spärlichen Angaben besagen. Wird aber die Umsetzung bei höherer Temperatur vorge-

---

[1]) Siehe Kraut-Gmelin, Bd. II, 1. Abth. S. 451. Dort heisst es: Wasser löst sehr wenig Schwefelmagnesium, welche Lösung beim Stehen, rascher beim Erwärmen H_2S entwickelt und Magnesiahydrat abscheidet (Fremy).

In demselben Bande S. 451 u. 452 heisst es ferner: Durch Ueberleiten von Schwefeldampf mit Hilfe von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff wird kein Mehrfach-Schwefelmagnesium gebildet. Die Analysen deuten aber auf Mg_4S_5.

nommen, so wie Schaffner und Helbig bei ihrer Methode wirklich vorgehen, so zerfällt das Schwefelmagnesium sogleich im Momente des Entstehens, indem Schwefelwasserstoff und Magnesiumhydroxyd gebildet werden. Die hierbei stattfindende chemische Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$MgS + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Diese äusserst interessante und für die Praxis wichtige Reaction zwischen CaS, $MgCl_2$ und H_2O beruht daher in erster Linie auf einer Umsetzung, indem aus den leicht zersetzlichen Verbindungen CaS und $MgCl_2$ die feste, gleichsam in vollem mechanischen Gleichgewichte sich befindende Verbindung $CaCl_2$ entsteht. Die beiden abgeschiedenen Bestandtheile Mg und S vereinigen sich bei niederer Temperatur zu MgS, durch Wärmezufuhr aber werden andere Atomgruppirungen eingeleitet, es tritt Wasser in die Action und es entstehen die beiden stabileren Verbindungen $Mg(OH)_2$ und H_2S. Diese Zersetzung des Schwefelmagnesiums erfolgt noch rascher, wenn, wie Schaffner und Helbig verfahren, durch Ventilatoren oder Pumpen der Schwefelwasserstoff immer entfernt wird. Diese Reaction ist auch physikalisch interessant, denn sie befindet sich im Einklange mit Pfaundler's Theorie über die Dissociation.[1]

Ein grosser Vortheil für die praktische Verarbeitung der Sodarückstände nach dieser Methode liegt noch darin, dass nur das Schwefelcalcium der Sodarückstände zersetzt wird, während z. B. durch Salzsäure auch kohlensaurer Kalk, welcher in den Rückständen manchmal bis zu 20 % vorhanden ist, zersetzt werden würde.

An die eben mitgetheilten Versuche schliessen wir an, dass wir die Beobachtung machten, dass concentrirte Lösungen von Carnallit und Kainit das Schwefelcalcium auch leicht und vollständig zerlegen, ein Verhalten, welches für technische Zwecke verwerthbar sein dürfte.

Wir kommen nun zum zweiten Theile unserer Untersuchung, nämlich zur

---

[1]) Siehe Handwörterbuch, N. F., S. 1004.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure, bei Gegenwart von Salzen.

Dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser eine Säure entstehe, ist eine alte bekannte Thatsache. Schon Dalton[1]) beobachtete dieselbe. Wackenroder erkannte diese Säure als Pentathionsäure und stellte für ihre Entstehung die Gleichung auf:

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_5O_6 + 5\,S + 4\,H_2O.$$

Die Bildung der Pentathionsäure bei der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 auf H_2S wurde als der Hauptübelstand bezeichnet, wenn es galt, fabrikmässig nach dieser Methode Schwefel darzustellen. Einerseits sollte die entstehende Pentathionsäure den Schwefelverlust erklären, andererseits galt sie als die Ursache dafür, dass der ausgeschiedene Schwefel sehr schwer und dann nur theilweise aus der Flüssigkeit sich absetzte.

Chancel und Diacon wollen entgegen Wackenroder gefunden haben, dass Schwefelwasserstoff im Ueberschusse verwendet, die Pentathionsäure wieder zersetze. Wagner giebt im Jahresberichte (1867, S. 163) folgende Gleichung hierfür an:

$$S_5O_5 + 5\,H_2S = 5\,H_2O + 10\,S,$$

so dass nach Wagner bei einem Verhältnisse von einem Molekül SO_2 zu 2 Mol. H_2S nur Schwefel und Wasser entstände. Ebenso soll nach Weldon[2]) keine Pentathionsäure entstehen, wenn man gasförmigen Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure leitet. Lunge giebt in seinem früher erwähnten Berichte an, dass nach Schaffner und Helbig bei Gegenwart von Neutralsalzen, wie z. B. Chlorcalcium oder Chlormagnesium, keine Pentathionsäure entstehe und sogar beim Zusatze solcher Salze die schon gebildete Pentathionsäure wieder zersetzt wird. Man sieht, dass diese Angaben sehr weit auseinandergehen. Wir suchten deshalb folgende Fragen zu beantworten:

---

[1]) Kraut-Gmelin, Bd. I, 2. Abth., S. 175.

[2]) Dingler's Journ. **224**, 319.

1) Wie verhält sich Schwefelwasserstoff gegen $H_2S_5O_6$ und gegen eine Lösung von $H_2S_5O_6$ bei Gegenwart von Neutralsalzen?

2) Wie verhalten sich Salzlösungen gegen Pentathionsäure und welche Vorgänge finden statt, wenn H_2S und SO_2 in Gegenwart von Salzlösungen auf einander einwirken?

3) Was ist die Ursache davon, dass Salzlösungen den nach der Einwirkung von SO_2 auf H_2S gebildeten, äusserst fein suspendirten Schwefel ausfällen?

Bevor wir zur Beantwortung dieser Fragen gehen, wollen wir unsere Betrachtungen über die Darstellung der Pentathionsäure und über deren qualitative und quantitative Bestimmung hier einschalten. Die beste und am raschesten zum Ziele führende Methode zur Darstellung einer verdünnten Pentathionsäurelösung ist folgende: Man leitet gasförmigen Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure (10proc.), bis die Flüssigkeit schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Hierauf versetzt man dieselbe allmählich mit so viel kohlensaurem Baryt, bis der Schwefel flockig abgeschieden wird, und filtrirt rasch ab, weil ein Ueberschuss von kohlensaurem Baryt, wie wir später sehen werden, beim längeren Stehen die Pentathionsäure theilweise wieder zersetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird vorsichtig der gelöste Baryt entfernt. Um die Pentathionsäure neben Tetra- und Trithionsäure nachzuweisen, eignet sich die von Kessler zuerst angegebene Methode mittelst ammoniakalischer Silberlösung gut, d. h. das Reagens giebt an, dass Pentathionsäure in einer Lösung vorhanden ist, Tetra- und Trithionsäure werden hierdurch nicht angezeigt.

Um aber überhaupt nachzuweisen, dass die Polythionsäuren (Penta-, Tetra-, Trithionsäure) in einer Lösung vorhanden sind, eignet sich nach unseren Untersuchungen in vorzüglicher Weise eine klare Lösung von Bleioxydkali, $Pb(OK)_2$. Natürlich muss man vor dem Zusatze des $Pb(OK)_2$ durch Erwärmen der Flüssigkeit und Einleiten von Kohlensäure allen Schwefelwasserstoff entfernen. Wird also eine von Schwefelwasserstoff befreite Lösung der erwähnten

Polythionsäuren mit $Pb(OK)_2$ versetzt und gekocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Diese Reaction beruht darauf, dass ein Ueberschuss von Kali diese Polythionsäuren beim Kochen unter Bildung von Mehrfach-Schwefelkalium neben unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Kalium zersetzt, wobei ersteres mit dem gelösten Bleioxyd unter Bildung von Kali einen Niederschlag von Schwefelblei bildet. Interessant ist besonders das Verhalten der Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erdmetalle. Bei der Einwirkung von Kalilauge oder des Calciumhydroxydes in Form von Kalkwasser wird aus den Lösungen der Pentathionsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Trübung der Flüssigkeit Schwefel abgeschieden, während bei Tetra- und Trithionsäure dieser Vorgang nicht stattfindet. Wird hierauf die Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Schwefel gekocht, so entstehen lösliche Polysulfurete, welche durch Bleioxydkali leicht nachgewiesen werden können; ferner entwickelt die Lösung, mit Salzsäure versetzt, sogleich schweflige Säure, ein Beweis, dass sich schwefligsaures Kali gebildet hat, und erst nach einiger Zeit scheidet sich aus der mit Salzsäure versetzten Lösung Schwefel aus unter erneuter Entwicklung von schwefliger Säure, wodurch auch das Vorhandensein von unterschwefligsaurem Kali bewiesen ist.

Die eben beschriebene Umwandlung erfolgt auch beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Einwirkung von Kalilauge auf eine Lösung von Pentathionsäure verlaufen daher folgende zwei Processe:

1) $5 H_2S_5O_6 + 10 KOH = 5 K_2S_4O_6 + S_5 + 10 H_2O.$

2) $5 K_2S_4O_6 + 5 S + 18 KOH = 7 K_2S_2O_3 + 6 K_2SO_3 + K_2S_5 + 9 H_2O.$

Es ist dies eine Bestätigung der Kessler'schen Formelgleichung gegenüber der von Fordos und Gelis.[1])

Was nun die quantitative Bestimmung des in Form von Thionsäuren vorhandenen Schwefels anbelangt, so wurde dieselbe nach der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure

[1]) Kraut-Gmelin, Bd. I, 2. Abth., S. 177.

durch Ausfällen mit Chlorbarium bewerkstelligt. Da bei der gegenseitigen Einwirkung von H_2S und SO_2 immer die freien Polythionsäuren entstehen, so versuchten wir, wie sich diese gegen Chamäleonlösungen verhalten, um vielleicht zu einer maassanalytischen Bestimmung derselben zu gelangen. Für diese Untersuchung ist nun folgende Thatsache beachtenswerth: Die freie Pentathionsäure wird von Chamäleon, ohne Abscheidung eines braunen Niederschlages, rasch oxydirt, bis sie in Trithionsäure verwandelt ist. Von da an scheidet sich selbst bei Gegenwart von freier Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein brauner feinpulveriger Niederschlag von Mangan-Sauerstoffverbindungen ab, der die weitere Titrirung erschwert. Aber auch die Trithionsäure wird bis zu Schwefelsäure oxydirt, und zwar erfolgt dies bei einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure und schwachem Erwärmen.[1]

Da es sich bei den vorliegenden Untersuchungen immer nur um die freie Pentathionsäure handelte, so kamen wir mittelst einer Titrirung mit Chamäleon derart zum Ziele, dass wir rasch einen klaren Einblick über die relative Menge gebildeter Pentathionsäure erhielten.

Der Process, der hierbei stattfindet, verläuft in zwei Phasen:

$$1)\quad 10\,H_2S_5O_6 + 3\,K_4Mn_4O_{16} = 6\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 8\,MnS_4O_6 + 2\,H_2S_4O_6 + 8\,H_2O.$$

Die freie Tetrathionsäure wird ebenfalls von Chamäleon ohne Zugabe von H_2SO_4 und ohne Abscheidung eines braunen Pulvers oxydirt, wobei trithionsaure und schwefelsaure Salze entstehen neben freier Trithionsäure nach folgender Gleichung:

$$2)\quad 10\,H_2S_4O_6 + 3\,K_4Mn_4O_{16} = 6\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 8\,MnS_3O_6 + 2\,H_2S_3O_6 + 8\,H_2O.$$

Sobald dieser Process zu Ende, also alle Penta- und Tetrathionsäure in Trithionsäure und Schwefelsäure verwandelt sind, scheidet sich der erwähnte braune Körper in feinst vertheiltem Zustande aus, welcher durch viel freie Schwefelsäure allmählich gelöst wird, bis alle Trithionsäure in Schwefelsäure verwandelt ist.

---

[1] Siehe F. Muck, Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 446.

Aus den angegebenen Reactionen lässt sich nun leicht berechnen, dass 25 Moleküle Pentathionsäure 9 Moleküle $K_4Mn_4O_{16}$ brauchen, um zu Trithionsäure oxydirt zu werden. Wenn man bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure und beim Erwärmen weiter titrirt, wie wir schon erwähnten, so kann endlich auch die Trithionsäure zu Schwefelsäure oxydirt werden, und dann kommt auf ein Molekül $H_2S_5O_6$ ein Molekül $K_4Mn_4O_{16}$, und es findet folgende Gleichung statt:

$$H_2S_5O_6 + K_4Mn_4O_{16} + H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 2\,H_2O.$$

Auf Grund des Verhaltens der freien Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien, sowie gegen Chamäleonlösung müssen wir der Ansicht Spring's widersprechen, welcher die Existenz der Pentathionsäure bestreitet.

Unterschwefligsaures Natrium lässt sich mit Chamäleon sehr leicht und bequem ohne Zugabe einer Säure titriren wobei die von uns beschriebene Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$[1]) grossflockig abgeschieden wird. Es findet hierbei folgende Reactionsgleichung statt:

$$3\,Na_2S_2O_3 + 2\,K_4Mn_4O_{16} + 3\,H_2O = 3\,Na_2SO_4 + 3\,K_2SO_4 + 2\,Mn_4KH_3O_{10}.$$

Wir gehen nun an die Beantwortung obiger Fragen. Was zunächst das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Pentathionsäure betrifft, so machten wir folgende Beobachtungen. Wird in eine Lösung von Pentathionsäure Schwefelwasserstoff geleitet, so zersetzt sie sich allmählich und es scheidet sich Schwefel aus. In dem Maasse, als Schwefel ausgeschieden wird, verschwindet nach und nach die Reaction auf Pentathionsäure. Diese Zersetzung geht aber sehr langsam vor sich und es ist hierzu ein grosser Ueberschuss von Schwefelwasserstoff nothwendig. Selbst nach tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine etwa 10procentige Lösung von Pentathionsäure können in dem Filtrate vom abgeschiedenen Schwefel mittelst Bleioxydkali noch Polythionsäuren nachgewiesen werden. Wir können hier bemerken, dass eine

---

[1]) Siehe dies. Journ. [2] 18, 78.

Lösung von Tetrathionsäure ebenfalls durch viel Schwefelwasserstoff langsam zerlegt wird. Erwärmen der Lösung befördert die Zersetzung der Pentathionsäure. Schwefelsäure konnte unter den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden, ebenso keine andere gelöste Schwefelverbindung, so dass angenommen werden muss, die Pentathionsäure zerfalle mit Schwefelwasserstoff schliesslich in Schwefel und Wasser. Diese Zerlegung, wir wiederholen es, erfolgt aber äusserst langsam, und es ist viel Schwefelwasserstoff hierzu nothwendig. In der Praxis kommt daher dieser Process wenig in Betracht, weil enorme Mengen Schwefelwasserstoff nutzlos entweichen müssten und eine Zeitvergeudung stattfände, die zu den erhaltenen Resultaten in gar keinem Verhältnisse stände.

Um das Verhalten der Pentathionsäurelösung gegen Salzlösungen zu prüfen, wurde dieselbe mit Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$ und mehreren anderen gelösten Substanzen im Ueberschusse versetzt und 3—4 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte sich nun, dass die Pentathionsäure nicht zersetzt wurde. Die neutralen Salzlösungen sind chemisch ganz wirkungslos auf die Pentathionsäure. Mittelst ammoniakalischer Silberlösung, mit Bleioxydkali und Chamäleon konnte ihre Gegenwart und relative Menge vor und nach dem Versuche genau constatirt werden. Es muss daher der Ausspruch, dass die Lösungen der Neutralsalze die Pentathionsäure zerlegen, dahin berichtigt werden, dass die Neutralsalze auf Pentathionsäure nicht zersetzend einwirken. Ganz anders verhalten sich die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien. Sie geben schliesslich dieselben Zersetzungsproducte der Pentathionsäure, wie die entsprechenden Hydroxyde, welche Vorgänge wir schon ausführlich bei Gelegenheit der qualitativen Bestimmung der Pentathionsäure beschrieben haben; nur erfolgt bei den Carbonaten die allmälige Zersetzung der Pentathionsäure in unterschwefligsaures, schwefligsaures Salz und in Polysulfurete neben Abscheidung von Schwefel langsamer und viel weniger energisch, als bei den Hydroxyden. Endlich entstehen auch Sulfate als

letztes Zersetzungsproduct. Diese schliessliche Zersetzung erfordert ebenfalls viel Zeit und ist in letzter Linie auf die bekannte Thatsache zurückzuführen, dass die Salze der Pentathionsäure, besonders mit starken Basen viel leichter, als die freie Säure zerfallen.

Relativ am raschesten verläuft hierbei die Zerlegung der Pentathionsäure in Schwefel und eine schwefelärmere Thionsäure.

Wird eine Pentathionsäurelösung mit K_2CO_3, Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ versetzt, so scheidet sich sogleich Schwefel aus, wobei Tetrathionsäure entsteht, wie das Verhalten gegen Chamäleon beweist; denn die Lösung reducirt dasselbe rasch in der Kälte. Beim längeren Stehen der Flüssigkeit oder rascher beim Kochen verschwindet der ausgeschiedene Schwefel wieder und es entstehen Polysulfurete, erkennbar durch die Bildung von PbS mittelst $Pb(OK)_2$. Das gebildete tetrathionsaure Alkali zerfällt nur sehr langsam allmählich in der oben angegebenen Art. Wird ferner eine reine Pentathionsäurelösung mit gepulvertem $CaCO_3$ versetzt, so entsteht vor Allem unter Schwefelabscheidung tetrathionsaurer Kalk, erkennbar durch das Verschwinden der Reaction mittelst ammoniakalischer Silberlösung und daran, dass Chamäleonlösung in der Kälte zersetzt wird, ohne Abscheidung eines braunen Niederschlages. Beim längeren Stehen, rascher wieder beim Erwärmen, entsteht Trithionsäure, endlich schwefelsaurer Kalk und abgeschiedener Schwefel. Wird der Versuch in der Art abgeändert, dass man in die Masse, nachdem $CaCO_3$ im Ueberschuss zugegeben wurde, H_2S einleitet, so wird der tetrathionsaure Kalk sogleich zerlegt. Es entsteht hauptsächlich unterschwefligsaurer Kalk. Im Filtrate kann durch kein Reagens eine der erwähnten Polythionsäuren nachgewiesen werden. Dasselbe findet statt, wenn man bei Gegenwart von $CaCO_3$ im Ueberschuss H_2S und SO_2 in wässriger Lösung auf einander einwirken lässt in der Art, dass H_2S im Ueberschuss zur Wirkung gelangt.

Wir erklären uns diese für die Praxis wichtige Reaction auf folgende Art. Es entsteht neben tetrathionsaurem Kalk Calciumsulfhydrat. Aus der Wechselwirkung zwischen

diesen beiden entsteht unterschwefligsaurer Kalk und Schwefel nach folgender Gleichung:

$$CaS_4O_6 + CaH_2S_2 = 2\,CaS_2O_3 + S_2 + H_2S.$$

Chancel und Diacon fanden Aehnliches bei der Einwirkung von K_2S auf $K_2S_4O_6$.[1])

Genau dieselben Vorgänge finden statt, wenn man H_2S und SO_2 bei Gegenwart von Salzlösungen oder festem $CaCO_3$ direct auf einander einwirken lässt. Unter allen Umständen entsteht $H_2S_5O_6$, eventuell CaS_2O_3. Es ist daher die Ansicht unrichtig, dass die Salzlösungen die Bildung der Pentathionsäure verhindern. Nur durch eine lange andauernde Einwirkung von H_2S in grossem Ueberschuss kann die Pentathionsäure weiter zersetzt werden, wie früher gezeigt wurde.

Schaffner und Helbig geben aber in der citirten Beschreibung an, dass sie immer mit einem Ueberschusse von SO_2 arbeiten, wegen der gefährlichen Einwirkung des H_2S auf den menschlichen Organismus. Es entsteht daher bei diesem Processe um so sicherer Pentathionsäure. Wir haben durch zahlreiche Versuche, die unter den verschiedensten Umständen angestellt wurden, constatirt, dass immer Pentathionsäure entsteht, die ohne jeden Einfluss auf die Abscheidung des Schwefels ist. Die Pentathionsäure übt daher nur auf das quantitative Ausbringen des Schwefels Einfluss. Was nun diesen Punkt anbelangt, so sollen folgende quantitative Versuche denselben erläutern.

Wir stellten uns eine Lösung von SO_2 in Wasser dar, welche in 100 Ccm. 0,992 Grm. SO_2 enthielt.

1) In 250 Ccm. dieser Lösung leiteten wir H_2S, bis der Geruch nach SO_2 verschwand. Wir erwähnen hier, was für alle folgenden Versuche gilt, dass wir zwei Kolben vorschlugen. Der erste enthielt die Schwefligsäurelösung, resp. auch die Salzlösung; der zweite enthielt destillirtes Wasser, um den Gasverlust so viel als möglich zu vermeiden.

In obige mit H_2S gesättigte Lösung, welche den abgeschiedenen Schwefel in äusserst fein vertheiltem Zustande enthielt, brachten wir allmählich 4 Ccm. einer Chlorcalcium-

---

1) Kraut-Gmelin, I. Bd., 2. Abth., S. 178.

lösung, welche in 1 Ccm. 0,02835 Grm. $CaCl_2$ enthielt. Der Schwefel schied sich schön flockig und rasch ab. Er wurde durch ein bei 100—105° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Er wog 3,01 Grm. Nach der Gleichung $SO_2 + 2 H_2S$ sollte man 3,72 Grm. Schwefel erhalten. Dieser Versuch ergab also 80,9 % S. Das klare Filtrat zeigte nun alle qualitativen Reactionen der Pentathionsäure. Beim längeren Stehen desselben trübte es sich, indem nach Früherem der noch vorhandene H_2S weiter zersetzend auf die Pentathionsäure einwirkte.

2) Es wurde in 250 Ccm. derselben Lösung von SO_2 8 Stunden lang H_2S eingeleitet, so dass ein sehr grosser Ueberschuss von H_2S verwendet wurde. Die Flüssigkeit wurde mit 10 Ccm. $CaCl_2$-Lösung versetzt, und wir erhielten 3,431 Grm. S, entsprechend 92,2 %.

3) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S 6 Stunden lang behandelt und mit 20 Ccm. $CaCl_2$-Lösung versetzt, ergaben 3,349 Grm. S, entsprechend 90 %. Auch bei diesen beiden Versuchen, wie bei allen folgenden, wurden die Filtrate qualitativ und quantitativ untersucht und immer die Pentathionsäure constatirt. In den zwei zuletzt angeführten Fällen verlor man ca. 8—10 % S, welcher Verlust theilweise durch den wegen der Bildung von Pentathionsäure nicht zur Wirkung gekommenen Schwefelwasserstoff und theilweise in Folge der Entstehung der Pentathionsäure selbst erklärt ist.

4) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt, dann mit 4,5 Ccm. einer Lösung von $MgCl_2$ (1 Ccm. enthält 0,0303 Grm.) gefällt, ergab 3,262 Grm. S, entsprechend 87,7 %.

5) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S lange (12 Stunden) behandelt und mit 30 Ccm. der auf das 4-fache verdünnten obigen $MgCl_2$-Lösung gefällt, ergab 3,624 Grm. = 97,4 % S.

6) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit 400 Ccm. concentrirtem Gypswasser gefällt, scheidet sich der Schwefel flockig aus: gewogen 3,2175 Grm. = 86,5 % S. Ein zweiter und dritter Versuch ergaben, dass 92 und 90 % S durch Gypswasser abgeschieden werden, wenn man H_2S lange einwirken lässt.

7) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit 28 Ccm. gewöhnlichem Natriumphosphat gefällt (1 Ccm. enthielt 0,01 Grm.) ergaben 3,242 Grm. S, entsprechend 92,2 %.

8) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit Natronsalpeterlösung gefällt, gaben 3,2085 Grm. = 86,2 % Schwefel.

9) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und 20 Ccm. KCl (1 Ccm. mit 0,08 Grm. KCl) zugesetzt, gaben 3,208 Grm. = 86,2 % S.

10) 250 Ccm. SO_2-Lösung mit H_2S gesättigt und mit 150 Ccm. einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz gefällt (1 Ccm. mit 0,04 Grm. krystallisirtes Salz) gaben 3,205 Grm. = 86,15 % S.

Analoge Versuche und noch mehrere andere wurden in der Art ausgeführt, dass man zur Lösung der schwefligen Säure zuerst die betreffende Salzlösung brachte und hierauf H_2S einleitete, bis die Flüssigkeit nach H_2S roch. Immer schied sich der Schwefel flockig aus, und dessen Menge betrug, wie früher, 86—94 % des gewinnbaren Schwefels. Je länger Schwefelwasserstoff einwirkte und ein je grösserer Zeitraum vom Einleiten bis zur Filtration verstrich, desto höher war die Ausbeute an Schwefel. Einen wesentlichen Einfluss auf das Ausbringen des Schwefels übt die Concentration der Schwefligsäurelösung. Je concentrirter dieselbe wird, desto weniger Schwefel wird ausgeschieden, desto mehr Pentathionsäure entsteht, wie von vielen Versuchen einige beweisen:

250 Ccm. SO_2-Lösung, enthaltend 2,4 Grm. SO_2, gaben, mit $CaCl_2$-Lösung gefällt, 3,414 Grm. S, entsprechend 94,83 % S.

250 Ccm. SO_2-Lösung, enthaltend 2,47 Grm. SO_2 und wie früher gefällt, gaben 3,437 Grm. S = 92,33 %.

100 Ccm. Lösung, enthaltend 5,18 Grm. SO_2 und mit $MgCl_2$ gefällt, gaben 5,581 Grm. S = 71,8 %.

100 Ccm. derselben Lösung, mit $CaCl_2$ gefällt, gaben 6,0425 Grm. = 77,7 % S.

Aus diesen und vielen anderen Versuchen geht hervor, dass in der Praxis genügende Wassermengen bei

genau titrirte Lösungen von SO_2 und H_2S [1]) hergestellt und dieselben in verschiedenen Verhältnissen gemengt und hierauf der fein suspendirte Schwefel, der die Flüssigkeit opalisirend erscheinen liess, mit einer Salzlösung gefällt.

1) Verhältniss $SO_2 : 2\,H_2S$.

500 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser mit 0,8128 Grm. H_2S erfordern 14,76 Ccm. SO_2 (enthaltend 0,765 Grm. SO_2); die Lösungen wurden in gut schliessenden Flaschen 6 Stunden stehen gelassen. Nach dem Oeffnen rochen die Lösungen noch nach Schwefelwasserstoff. Der Schwefel wurde gefällt und wog 1,021 Grm., entsprechend 88,9 %.

2) Verhältniss $SO_2 : 3\,H_2S$.

Für dieses erhielt man nach dem Verfahren wie bei 1) abgeschiedenen Schwefel 1,0445 Grm., entsprechend 91 %.

Bei längerem Stehen mit mehr Schwefelwasserstoff erhielten wir bei mehreren Versuchen bis 94 % Schwefel.

Auch bei diesen abgeänderten Versuchen entsteht immer Pentathionsäure und zwar um so mehr, je rascher man arbeitet, wie folgende Versuche beweisen:

500 Ccm. H_2S wurden mit 15 Ccm. SO_2-Lösung, beide Flüssigkeiten hatten die unter 1) angegebene Concentration, vermischt, mit $BaCl_2$ gefällt und rasch abfiltrirt. Der erhaltene Schwefel wog 0,8665 Grm. Darin waren enthalten 0,0380 Grm. $BaSO_4$. Die Schwefelsäure rührt theilweise von der schwefligen Säure her, da 100 Ccm. derselben 0,02 Grm. SO_3 enthielten, theils bildet sich während der Einwirkung etwas H_2SO_4, wie wir wiederholt constatirten. Das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefel war ganz klar. Dasselbe wurde mit Chamäleon titrirt. Bis 14 Ccm. Chamäleon ging es ganz glatt, ohne Abscheidung eines braunen Niederschlages; hierauf wurde Schwefelsäure im Ueberschusse zugesetzt und nach gelindem Erwärmen zu Ende titrirt, bis schwacher Chlorgeruch auftrat, und die Flüssigkeit rothbraun

---

[1]) Der Gehalt des H_2S-Wassers wurde mit arseniger Säure und Jodlösung, die Menge der SO_2 mit 1/10 Jodlösung ermittelt.

blieb. Im Ganzen wurden 43 Ccm. Chamäleon (1000 Ccm. = 16,0945 Grm.) verbraucht. Man hatte daher folgende Schwefelmengen gefunden: direct erhalten nach Abzug von 0,0385 Grm. $BaSO_4$

0,765 Grm. S, entsprechend 65,6 % der theoretischen Menge,
0,350 „ „ als Schwefel der Pentathionsäure und des nicht zur Wirkung gekommenen Schwefelwasserstoffs,
0,009 „ „ als SO_3 in der Flüssigkeit vorhanden,

1,124 Grm. S zusammen.

Die theoretische Menge des Schwefels ist 1,1655 Grm. S, was einen Fehler von 3,6 % S, als zu wenig gefunden, ausmacht.

500 Ccm. Schwefelwasserstoffwasser, enthaltend 1,1953 Grm. H_2S, wurden mit 15,91 Ccm. SO_2-Lösung (1,1249 Grm. SO_2) gemischt, 6 Stunden stehen gelassen und mit KCl-Lösung gefällt. Gefunden 1,5425 Grm. S, entsprechend 91,4 %. Die gesammte Flüssigkeit betrug 555,9 Ccm. Das Filtrat roch noch nach H_2S. Letzterer wurde in 50 Ccm. des Filtrats bestimmt und mit 10 Ccm. As_2O_3-Lösung und HCl auf 100 Ccm. gebracht. 50 Ccm. vom As_2S_3-Niederschlage abfiltrirt brauchten 4,25 Ccm. $^1/_{10}$-Jodlösung. Dies entspricht für die Gesammtmenge des Filtrats vom S 0,0425 H_2S. In 250 Ccm. des Filtrats wurde der Gesammtschwefel mit HCl und $KClO_3$ oxydirt und, für das gesammte Filtrat berechnet, 0,116 Grm. S gefunden. Davon kommt die in 0,0425 Grm. H_2S enthaltene Schwefelmenge von 0,04 Grm. in Abzug; so bleiben 0,076 Grm. S als in Form von Pentathionsäure vorhanden. Diese Schwefelmenge verdoppelt, giebt 0,152 Grm. S. Wir erhalten daher die Gesammtmenge des gefällten Schwefels und jenes der als Pentathionsäure vorhandenen, nebst dem als Schwefelwasserstoff nicht zur Wirkung gelangten, mit 1,5425 + 0,152 = 1,6945 Grm. gegen die theoretische Ausbeute von 1,687 Grm., was ein Zuviel von 0,4 % beträgt. In weiteren 5 Versuchen wurden ganz ähnliche Resultate erhalten.

Eine weitere Versuchsreihe bezog sich auf das Verhalten

der kohlensauren Alkalien und des kohlensauren Kalks bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2. Die qualitativen Vorgänge haben wir schon früher erwähnt. Es erübrigt uns, hier nur einige quantitative Versuche mitzutheilen.

1) 100 Ccm. SO_2-Lösung (5,18 Grm. SO_2) wurden mit H_2S gesättigt, hierauf mit 60 Ccm. einer 10proc. Lösung von K_2CO_3 versetzt; das Gewicht des Schwefels betrug 6,5455 Grm. Das Filtrat war gelb von etwas gebildetem Mehrfach-Schwefelkalium. Es wurde so lange CO_2 eingeleitet, bis kein H_2S mehr entwich. Hierauf wurde das Filtrat auf ein Liter verdünnt. Es enthielt 0,109 Grm. SO_3, entsprechend 0,0436 Grm. S. Der Gesammtschwefel wurde mit $KClO_3$ und HCl oxydirt und mit $BaCl_2$ bestimmt. Wir erhielten 0,526 Grm. S. Davon kommen 0,0436 Grm. S der Schwefelsäure in Abzug. Es verbleiben daher 0,4824 Grm. S, welche nach allen qualitativen Proben, die unter den verschiedensten Versuchsverhältnissen durchgeführt wurden, als unterschweflige Säure vorhanden sind. Für die unterschweflige Säure gilt bezüglich des Schwefels für die Ausbeuteberechnung dasselbe, wie für die Pentathionsäure, d. h. es muss dieses Schwefelquantum verdoppelt in Rechnung gebracht werden, denn es gilt folgende theoretische Gleichung: $H_2S_2O_3 + 2H_2S = 4S + 3H_2O$, so dass auf 2 S der unterschwefligen Säure, welche als Zersetzungsproduct der Pentathionsäure zurückbleibt, 4 Atome S entstanden wären, wenn alle SO_2 nach der Gleichung: $SO_2 + 2H_2S$ zersetzt worden wäre; denn jedem Atom S der Pentathionsäure entsprechend, ist ein Atom S als H_2S nicht zur Wirkung gekommen. Dies vorausgesetzt, sind mithin $2 \times 0,4824 = 0,9648$ Grm. S wegen der unterschwefligen Säure in Rechnung zu ziehen. Wir fanden daher in Summa 7,5103 Grm. Schwefel. Theoretisch sollten 7,77 Grm. S entstehen, was einen Fehler von 3,33 % bedingt.

100 Ccm. SO_2-Lösung (7,07 Grm. SO_2) wurden mit H_2S gesättigt und mit 10 Grm. gepulvertem Marmor versetzt. Der Schwefel schied sich leicht in mehr oder weniger zusammenhängender Masse aus. Ein Theil des Marmors löste sich unter Aufbrausen, ein anderer Theil blieb unverändert dem Schwefel beigemengt. Dies Gemenge von Schwefel

und kohlensaurem Kalk wurde abfiltrirt, getrocknet und gewogen; hierauf mit HCl zur Entfernung des $CaCO_3$ behandelt und der zurückgebliebene Schwefel abermals gewogen. Man erhielt auf diese Art 8,5445 Grm. S und 8,464 Grm. unveränderten $CaCO_3$. Es wurden somit 1,536 Grm. $CaCO_3$ gelöst. Im Filtrate wurde der Gesammtschwefel durch Oxydation mit $KClO_3$ und HCl bestimmt und auf diese Art 0,911 Grm. S gefunden. Verdoppelt man diese Schwefelmenge, so ergeben sich 1,822 Grm. S. Berechnet man aus der Menge des gelösten $CaCO_3$ und dieser Schwefelmenge das Atomverhältniss zwischen Calcium und Schwefel, so erhält man folgende Relation:

$$Ca:S = 1:1,9, \text{ beiläufig } 1:2,$$

was den Atomverhältnissen in CaS_2O_3 entspricht.

Durch diese Versuche erhielten wir daher:

$$8,5445 + 1,822 = 10,3665 \text{ Grm. S,}$$
$$\text{dazu: } 0,0391 \text{ Grm. S,}$$

welcher in Form von $CaSO_3$ vorhanden war, das ist im Ganzen 10,4056 Grm. gegen die theoretisch mögliche Menge von 10,605 Grm., was einen Verlust von 1,8 % ausmacht.

Bei einem dritten Versuche wurde genau so wie beim zweiten vorgegangen.

Wir erhielten 8,79 Grm. S direct, dabei wurden 1,31 Grm. $CaCO_3$ gelöst und im Filtrate durch Oxydation des Schwefels mit $KClO_3$ und HCl einerseits, durch Titriren mit Chamäleon andererseits 0,8086 Grm. resp. 0,7958 Grm. S gefunden. In dem vorhandenen $CaSO_4$ waren 0,03 Grm. S. Auch in diesem Falle berechnet sich das Atomverhältniss Ca und S im Filtrate nahezu wie 1:2. Nach diesem Versuche bekamen wir daher 8,79 Grm. S direct, ferner 1,5916 Grm. S auf Grundlage der Schwefelbestimmung im Filtrate und 0,03 Grm. S im $CaSO_4$ des Filtrats. Das giebt in Summa 10,4116 Grm. gegen 10,605 nach der Theorie, was einem Verlust von 1,8 % gleichkommt.

Wir haben hiermit durch qualitative und quantitative Versuche bewiesen, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 und H_2S immer ein Theil des Schwe-

fels in Form von Polythionsäuren, hauptsächlich als Pentathionsäure oder bei Gegenwart von Carbonaten der Alkalien und der Erdalkalimetalle als unterschweflige Säure im Filtrate gelöst bleibt, wenn man auch Salzlösungen zum Ausfällen des Schwefels benutzt, dass also alle gegentheiligen Aussprüche unbegründet sind.

Aus unseren Versuchen geht ferner klar hervor, dass das Entstehen der Pentathionsäure kein Hinderniss für die Abscheidung des Schwefels bildet, und dass bei ihrer Gegenwart 86—94 % S bequem ausgefällt werden können.

Wir kommen nun zur Beantwortung der letzten Frage: Warum scheiden die neutralen Salzlösungen den fein vertheilten Schwefel flockig und rasch aus?

Dass hierbei keine eigentlich chemische Action stattfindet, das haben wir im Früheren klar bewiesen. Wir beobachteten vor Allem folgende wichtige Thatsache:

Zum vollständigen Ausfällen des Schwefels braucht man von den verschiedenen Salzlösungen sehr verschiedene Mengen, welche Mengenverschiedenheit aber in keinem Verhältnisse zu den Moleculargewichten der verwendeten Salze steht. Wir fanden durch viele vergleichende Versuche, dass innerhalb gewisser Salzreihen, also z. B. bei den Chloriden, von jener Salzlösung eine geringere Menge zur Fällung des Schwefels nothwendig ist, welche bei gleichem procentischen Gehalte an Salz die grössere Dichte hat, wie folgende Versuche beweisen, die wir tabellarisch zusammenstellen.

Wir bereiteten uns Lösungen verschiedener Salze, welche in 100 Grm. genau 10 Grm. des betreffenden wasserfreien Salzes enthielten. Die Dichten derselben waren bei 15°:

	Nach Kraut-Gmelin.[1]	Mit Pyknometer selbst bestimmt.
NH_4Cl	1,03081	1,030
NaCl	1,07335	1,075

[1]) Kraut-Gmelin, I. Bd., 1. Abth., S. 429.

	Nach Kraut-Gmelin.	Mit Pyknometer selbst bestimmt.
KCl	1,06585	1,070
$MgCl_2$	1,08592	1,091
$CaCl_2$	1,08695	1,095
$BaCl_2$	1,09508	1,095
$(NH_4)_2SO_4$	1,0575	1,0557
K_2SO_4	1,0869	1,0900
$MgSO_4$	1,1052	1,1050
$(NH_4)_2CO_3$	—	1,0920
K_2CO_3	—	1,0957
Na_2CO_3	—	1,1057

Es wurden zu diesen Versuchen 1500 Ccm. SO_2-Lösung (mit 29,631 Grm. SO_2) mit H_2S gesättigt und je 100 Ccm. der gelben Flüssigkeit mit den obigen Salzlösungen gefällt. Diese Lösungen wurden aus einer in Zehntel von Cubikcentimetern getheilten Bürette nur so lange zugetröpfelt, bis der Schwefel in deutlichen Flocken abgeschieden war. Die Resultate, welche wir hierbei erhielten, zeigt folgende Tabelle, wobei die theoretisch berechnete Schwefelmenge für 100 Ccm. 2,9600 Grm. beträgt.

10 procentige Salzlösungen.	Dichte der Salzlösungen.	Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter.	Gefällter Schwefel in Grammen.	Schwefel in Procenten der theoret. Menge.
NH_4Cl	1,0300	27,5	2,5650	86,6
KCl	1,0700	9,5	2,6355	89,0
NaCl	1,0750	8,2	2,6089	88,1
$MgCl_2$	1,0912	2,0	2,6578	89,7
$CaCl_2$	1,0951	1,5	2,6743	90,4
$BaCl_2$	1,0956	1,5	2,5657	86,6
$(NH_4)_2SO_4$	1,0557	59,5	2,7205	91,8
K_2SO_4	1,0900	9,5	2,6610	89,8
$MgSO_4$	1,1050	1,5	2,6285	88,7
$(NH_4)_2CO_3$	1,0920	10,0	2,7983	94,3
K_2CO_3	1,0957	21,5	2,8380	95,8
Na_2CO_3	1,1057	17,0	2,7698	93,5

Diese Tabelle beweist auffallend, dass die Einwirkung der Salzlösungen nicht nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgt. Die Ursache des Ausgefälltwerdens des Schwefels durch Salzlösungen kann daher nur in einem physikalischen Vorgange liegen. Wir dachten zuerst, der Grund hierfür wäre in einer Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeiten zu suchen, derart, dass durch Zusatz der Salzlösungen die Dichteverhältnisse so abgeändert würden, dass der Schwefel herausfallen müsse. Allein die vielen Dichtigkeitsbestimmungen, die wir durchführten, liessen kein Gesetz erkennen. Währerd z. B. die SO_2-Lösung eine Dichte von 1,011 zeigte, hatte die mit H_2S übersättigte Lösung eine etwas höhere Dichte, durchschnittlich 1,012. Nachdem die betreffenden Salzlösungen zugesetzt und der Schwefel abfiltrirt war, zeigten die Filtrate verschiedene Dichten und zwar zwischen 1,002—1,02, je nachdem ein oder das andere Salz zur Ausfällung angewendet war. Hierin liess sich sonach keine Gesetzmässigkeit erkennen. Wir fanden endlich die Ursache der raschen Abscheidnng des Schwefels mittelst Salzlösungen mit Hülfe des Mikroskops. Beobachtet man unter dem Mikroskop einen Tropfen der schwefelhaltigen Flüssigkeit bei einer 300fachen Vergrösserung, so bemerkt man in der Flüssigkeit ganz kleine, rundliche Körperchen, die sich nach dem Eintrocknen als ein Heer von durchsichtigen Bläschen erweisen. In dem Maasse, als man zu der Flüssigkeit eine Salzlösung bringt, verschwinden diese Bläschen, und es bildet die Substanz des Schwefels eine dichte, flockige Masse, die nach dem Eintrocknen auf dem Deckgläschen ein körnige unregelmässige Form besitzt und undurchsichtig ist. Sobald alle Bläschen auf diese Art zerstört sind, so ist auch die ganze Masse des Schwefels in der gesammten Flüssigkeit flockig ausgeschieden, was mit freiem Auge leicht sichtbar ist. Das Mikroskop kann daher in diesem Falle in ausgezeichneter Weise zur scharfen Erkennung des Endpunktes für das Zugeben der Salzlösungen benutzt werden. Aus diesen beobachteten Thatsachen ziehen wir folgende Schlüsse: Die bei der Einwirkung des H_2S auf SO_2 abgeschiedene Substanz des Schwefels

nimmt im Momente des Entstehens eine kugelige Form an und bildet Bläschen, welche in ihrem Innern dieselbe Flüssigkeit enthalten, in welcher sie sich selbst befinden. Diese Kugelgestalt ist gleichsam die natürliche Gleichgewichtslage der abgeschiedenen Schwefelsubstanz, wie schon Berthelot, Brame[1]) und W. Müller[2]) fanden.

Sobald nun bei der Ausscheidung des Schwefels eine Salzlösung vorhanden ist, oder man eine Salzslösung zum abgeschiedenen Schwefel bringt, so wird diese Gleichgewichtslage in Folge des Eintretens der Salzlösung in das Innere des Bläschens gestört, und die kleinsten Theilchen der Schwefelsubstanz, die ursprünglich in einer kugelförmigen Gleichgewichtslage waren, gruppiren sich zu einem körnigen, flockigen Haufwerk. Würden diese Bläschen eine zusammenhängende feste Schwefelmembran sein, so hätten wir die Erscheinung der Diffusion, so aber haben sich die einzelnen kleinsten Theilchen — sagen wir, die Atome — zu einer Kugeloberfläche gruppirt und bilden scheinbar eine Membran, die in ihre kleinsten Theilchen zerfällt, sobald die Salzlösung zwischen ihr hindurchdringt und so die gegenseitige Anziehungssphäre verändert. In dem Momente ist die Kugelgestalt zerstört und die Atome treten näher zusammen, bilden dichtere Atomcomplexe, d. h. der Schwefel scheidet sich flockig aus. Dieses Verhalten lässt sich unter dem Mikroskop genau beobachten.

Nach dem Gesagten müssen daher jene Salze einer Reihe, z. B. der Chloride, die leichter, also mit grösserer Molecularbewegung diffundiren, daher eine grössere Dichte haben, den Schwefel rascher abscheiden, als die Salzlösungen derselben Reihe, die eine geringere Dichte besitzen. Dem ist auch wirklich so, und diese Thatsache steht ganz im Einklange mit den gewöhnlichen Diffusionserscheinungen.

Wir fanden, dass noch viele andere Salze, als die, welche wir schon angaben, in der besprochenen Art den Schwefel

---

1) Kraut-Gmelin, I. Bd., 2. Abth., S. 158.

2) Wagner's Jahresber. 1867, S. 160.

in seinem molecularen Zustande verändern, z. B. Lösungen von trithionsaurem Kali, tetrathionsaurem Baryt, unterschwefligsaure Salze, kohlensauren Kalk enthaltender Quarzsand; ferner scheiden alle Mineralsäuren den Schwefel in flockiger, körniger Masse ab.[1]) Ganz anders verhalten sich die sogenannten organischen Körper, gleichgiltig ob sie Krystalloidsubstanzen sind oder nicht. So scheiden z. B. die organischen Säuren, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure etc. den Schwefel nicht ab, während die Salze dieser Säuren, welche eine anorganische Base enthalten, den Schwefel ausfällen. Zucker und Glycerin fällen den Schwefel nicht.

Wir behalten uns vor, diese eigenthümliche und interessante Thatsache weiter zu verfolgen. Wir glauben hierdurch neue Aufschlüsse über die Diffusionserscheinungen von Flüssigkeiten zu erhalten.

Zum Schlusse theilen wir mit, dass Hr. Generaldirector Dr. Max von Schaffner in Folge einer Mittheilung unsererseits uns brieflich antwortete, dass er ganz unserer Ansicht sei, dass die Abscheidung des Schwefels durch Salzlösungen auf einem physikalischen Vorgange beruhe, und ferner, dass äquivalente Mengen der Salzlösungen nicht noth-

---

[1]) Für die Praxis interessant ist folgende Thatsache: Giebt man zu der Flüssigkeit, welche den äusserst feinen Schwefel enthält, ein hartes Brunnenwasser, so fällt der Schwefel prachtvoll aus. Wir benutzten ein Wasser von folgendem Salzgehalte in 1 Liter: $CaSO_4 = 1{,}3932$, $CaCO_3 = 0{,}1326$, $MgCO_3 = 0{,}1369$, $NaCl = 0{,}0065$, $SiO_2 = 0{,}0021$. Dasselbe scheidet den Schwefel leicht und vollkommen aus. Hätte daher Gossage bei seiner ursprünglichen Methode ein hartes Wasser, z. B. von 70^0 (deutsche Grade) wie obiges, dem Gasstrome von H_2S und SO_2 entgegenfliessen lassen, oder hätte er in seinen Thürmen kohlensauren Kalk haltige Steine aufgeschichtet, so hätte er reussirt. Man sieht hieraus, wie oft von scheinbaren Zufälligkeiten in der Praxis der Erfolg irgend einer Methode abhängt. Andererseits zeigt das Beispiel aber auch, dass durch eine wissenschaftliche Untersuchung diese Zufälligkeiten vollkommen erklärlich sind. Die Fällungsflüssigkeit spielt daher in der Praxis keine grosse Rolle. Je mehr mit mineralogischen Salzlösungen dieselbe verunreinigt wird, desto besser fällend wirkt sie.

wendig seien. Der Brief sagt: „wir haben dies in unserer Beschreibung angegeben, weil man bei einer technischen Ausführung immer die Frage stellt, wie viel ist von diesem oder jenem Stoffe nöthig, und so schien uns dies der ungefähre Maasstab zu sein.

Laborat. d. k. k. Staatsgewerbeschule in Czernovitz.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

I. Ueber die Chloropurpureochromsalze.[1])

Aus Fremy's[2]) und Cleve's[3]) Untersuchungen weiss man, dass es Chromammoniakverbindungen giebt, welche als hexavalente Basen auftreten. Die Methoden aber, nach welchen diese Forscher jene Verbindungen darstellen, liefern nur eine äusserst spärliche Ausbeute, was mir Professor Cleve mündlich mitgetheilt hat, und was ausserdem zahlreiche und vielfach abgeänderte Versuche hier im Laboratorium hinreichend gelehrt haben. Dies in Verbindung mit dem Umstande, dass die drei Reihen von Chrombasen, welche Cleve darstellte, deren jedoch zwei nur je zwei Salze enthalten, keine Analogie mit den in mehreren Beziehungen so sorgfältig untersuchten Kobaltbasen zeigen, war sicher die Ursache, dass kein Chemiker, ausser den zwei genannten, das Studium

---

[1]) Ursprünglich gedruckt als Festschrift beim Vierhundertjahresfeste der Universität Kopenhagen, Juni 1879.

[2]) Compt. rend. **47**, 883 (1858).

[3]) Oefvers. af. K. Vetensk. Ak. Förh. 1861, S. 163. — K. Vetensk. Ak. Handl. **6**, No. 4, 1865.

dieser merkwürdigen Verbindungen wieder aufgenommen hat. Siewert[1]), welcher gleichzeitig mit Cleve das Salz Fremy's darzustellen versuchte, gelang es gar nicht, dasselbe zu erhalten. Da nun in neuester Zeit Vortmann[2]) Kobaltsalze dargestellt hat, welche, obwohl Vortmann diese Analogie nicht hervorhebt, sicherlich mit Cleve's Tetramminchromverbindungen analog sind, so schien es mir unzweifelhaft, dass es auch Chromverbindungen mit den besser bekannten Kobaltsalzen analog geben müsste. Meine Versuche haben diese Anschauung völlig bestätigt, und es ist eine Reihe dieser Chromverbindungen, die ich hier beschreiben werde. Sie schliesst sich in Zusammensetzung und Eigenschaften genau der Reihe der Kobaltsalze an, welche ich vor Kurzem[3]) als Chloropurpureokobaltsalze beschrieben habe, und wird daher passend Chloropurpureochromsalze genannt werden können. Es wird aber gleichzeitig im Nachfolgenden bewiesen werden, dass es Roseochromsalze giebt, und wenigstens in hohem Grade wahrscheinlich gemacht werden, dass es Bromopurpureochromsalze u. s. w. und Luteochromsalze giebt, mit den entsprechenden Kobaltverbindungen analog. Gegenwärtige Arbeit ist daher nur als erste Abtheilung derjenigen Untersuchungen zu betrachten, welche den ganzen umfassenden Gegenstand behandeln sollen.

Da fast jede Darstellung der hexavalenten Kobaltbasen von Verbindungen des divalenten Kobalts ausgeht, so habe ich gedacht, dass man auch am besten die hexavalenten Chrombasen erhalten würde, wenn man eine Verbindung des divalenten Chroms zum Ausgangspunkte wählte, und der Versuch hat diese Auffassung ganz bestätigt. Vom Chromchlorür, $CrCl_2$, ausgehend kommt man ohne Schwierigkeit zu der Verbindung, welche den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildet; es ist dies das

---

1) Zeitschr. für die ges. Naturwiss. **18**, 244. 1861.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 154, 1451.
3) Dies. Journ. [2] **18**, 209.

Chloropurpureochromchlorid, $Cl_2.[Cr_2, 10NH_3].Cl_4$.

Die vortheilhafteste Darstellungsweise dieses Salzes ist folgende. Violettes Chromchlorid wird mit kaltem salzsauren, dann mit siedendem Wasser gewaschen, bei 130° getrocknet und in einer Verbrennungsröhre durch Wasserstoff zu Chlorür reducirt. Am ergiebigsten arbeitet man mit möglichst lockerem Chromchlorid und nimmt bei jeder Operation höchstens 25 Grm. in Arbeit. Das Verbrennungsrohr wird durch Korkstöpsel verschlossen, durch welche Röhren mit Geissler'schen Hähnen gehen. Die Reduction geschieht bei schwacher Rothgluth in einem Strom von trocknem Wasserstoff, welcher von oxydirbaren Unreinigkeiten befreit wird durch das von Varensee und Hebré[1]) empfohlene Gemisch von 2 Thln. dichromsaurem Kali, 1 Thl. Vitriolöl und 20 Thln. Wasser, vom Sauerstoff durch eine Lösung von Pyrogallussäure und Natron und beim Hindurchstreichen durch eine glühende Röhre mit einer über einem Kern von gedrehtem Kupferdraht sehr dicht gerollten und der Röhre sich genau anschliessenden Kupferdrahtnetzspirale. Obwohl der Wasserstoff, bevor er zur Kupferröhre gelangte, vollständig getrocknet wurde, so war er, nachdem er durch dieselbe gestrichen, wieder feucht, und es musste auch nach der Kupferröhre ein Trockenapparat eingeschaltet werden.[2]) Und obgleich das Chromchlorid bei 130° getrocknet wurde, so gab es im trocknen Wasserstoffstrome wieder Feuchtigkeit bei etwa 200° bis 300°. Wenn daher der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, so lässt man zuerst alle Flammen des Ofens schwach brennen, bis diese Feuchtigkeit völlig vertrieben ist; dann werden sie gelöscht ausser einigen wenigen bei dem Röhrenende, wo der Wasserstoff hereinströmt, und in dem Maasse, als jetzt die Reduction weiter vorschreitet, werden die Flammen gelöscht, wo die Reduction vollendet, und die

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] **28**, 532.

[2]) Hiernach befreit das Kupfer nicht den Wasserstoff von Sauerstoff, indem es sich mit letzterem verbindet, sondern es wirkt einfach wie Platinschwamm.

weiter vorn angezündet; sonst geht die Reduction leicht zu weit unter Bildung von metallischem Chrom. Der ausströmende Chlorwasserstoff[1]) passirt zuerst eine Woulff'sche Flasche mit Vitriolöl, dann wird er in Wasser geleitet. Wenn die Reduction vollendet, der Röhreninhalt weiss, und die Chlorwasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hat, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, verschliesst die Hähne und, indem man den einen Stöpsel herausnimmt, bringt man schnell das offene Ende der Röhre in eine Lösung von Salmiak in starkem Ammoniakwasser (auf 25 Grm. Chromchlorid etwa 90 Grm. Salmiak und 0,5 Liter Ammoniakwasser). Das andere Hahnrohr wird jetzt in Verbindung mit einem Bunsen'schen Sauger gesetzt, wodurch die ammoniakalische Flüssigkeit bis zum Anfüllen der Verbrennungsröhre aufgetrieben wird. In diesem Augenblick wird der Hahn geschlossen, und indem man abwechselnd die ammoniakalische Flüssigkeit auslaufen lässt und sie wieder hinauftreibt, löst sich unter sehr erheblicher Wärmeentwicklung das weisse Chlorür mit himmelblauer Farbe. Fast gleichzeitig scheidet die ammoniakalische Flüssigkeit, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, eine rosen- bis carmoisinrothe krystallinische Verbindung ab (Prismen), vielleicht von Roseochromchlorid. Die Oxydation wird vollendet, indem man mittelst des Bunsen'schen Saugers etwa eine Viertelstunde Luft durch die Flüssigkeit saugt, wodurch die letztere sich sehr schön blut- bis carmoisinroth färbt.[2]) Dann giesst

[1]) Selbst nach sehr sorgfältigem Waschen eines anscheinend tadellosen Chromchlorids führt der hier entströmende Chlorwasserstoff Aluminiumchlorid und Chloreisen mit sich. Dies, so wie der Umstand, dass auch bei 130° getrocknetes Chromchlorid noch Sauerstoff (Wasser oder Chromoxychlorid) enthält (vergl. oben), scheint mir das violette Chromchlorid zur Bestimmung des Atomgewichts des Chroms unbrauchbar zu machen, wozu jedoch bekanntlich Siewert (Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss. 17, 535) dieses Chlorid benutzt hat.

[2]) Bisweilen, wie es scheint, besonders bei reichlichem festen Salmiak, findet sich nach der Oxydation auf dem Boden der Flasche ein gelber krystallinischer Niederschlag in nicht geringer Menge, ohne Zweifel von Luteochromchlorid; wie aber dieses Salz daraus rein gewonnen werden kann, muss einer späteren Mittheilung vorbehalten werden.

man (bei oben genannten Mengen) rasch 2 Liter rohe starke Salzsäure in die Flüssigkeit (ohne letztere zu filtriren), erhitzt das Ganze bis zum Kochen und kocht einige Minuten unter stetem Umrühren. Schon während des Kochens scheidet sich reichlich Chloropurpureochromchlorid ab als fast carminrothes Krystallpulver. Beim Erkalten und Stehen wird noch mehr erhalten. Nach Decantiren der erkalteten Flüssigkeit[1]) findet sich der Boden der Schale mit dem rothen Krystallpulver und mit gelben Salmiakkrystallen bedeckt, in welch' letzteren das färbende Princip möglicher Weise ebenfalls Luteochromchlorid ist. Jedoch scheint letzteres hier nur spärlich vorzukommen; dagegen enthalten die Salmiakkrystalle etwas Purpureochlorid eingeschlossen, welches leicht gewonnen wird beim Behandeln derselben mit einem Gemisch von gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser, worin der Salmiak sich löst, das Purpureochromchlorid ungelöst bleibt.

Das rohe Purpureochlorid, welches gewöhnlich auch etwas grünes Chromoxychlorid enthält, wird auf dem Filtrum mit einem Gemisch von gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser gewaschen, dann durch Uebergiessen mit heissem,

---

[1]) Dieselbe ist gelbgrün und enthält sicherlich Luteochromchlorid. Beim Einlegen von festem Jodkalium darin setzt sich z. B. bald ein gelber krystallinischer Niederschlag ab (Luteochromjodid?). Ebenso wird die stark salzsaure Flüssigkeit fast sofort und besonders beim Stehen durch Natriumquecksilberchlorid gefällt. Der Niederschlag ist gelb, glänzend krystallinisch (Octaëder, 4- und 6seitige Tafeln und kurze, gerade abgeschnittene, 6seitige Prismen) und wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Luteochromquecksilberchloridsalzen. Es wird zuerst mit einem Gemisch von gleichen Volumen starker reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und Wasser, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Hieraus werden sicherlich mit Leichtigkeit reine Luteochromsalze gewonnen werden können, wenn man bedenkt, 1) dass die Roseo- und Chloropurpureochromquecksilberchloride, wie die entsprechenden Kobaltverbindungen, durch Salzsäure zersetzt werden, der hier erwähnte gelbe Niederschlag, wie Luteokobaltquecksilberchlorid, aber nicht; und 2) dass zwar die Kobalt-, nicht aber die Chromammoniakchloride durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung müssen einer späteren Mittheilung vorbehalten werden.

durch wenig Schwefelsäure (welche die Auflösung erheblich befördert) angesäuertem Wasser gelöst, und die Lösung in sehr überschüssige, kalte, starke und reine Salzsäure filtrirt. Da das Chloropurpureochlorid in Salzsäure unlöslich ist, so scheidet es sich sofort ab, jedoch bleibt ein Theil gelöst, indem dasselbe durch die Einwirkung des heissen Wassers in Roseochromchlorid übergeht, welches nicht oder doch nicht vollständig gefällt wird. Der Niederschlag (Chloropurpureochlorid mit wenig Roseochlorid) wird mit etwas concentrirter Salzsäure gekocht, wodurch alles Roseochlorid in Purpureochlorid übergeht, mit einem Gemisch von gleichen Volumen reiner concentrirter Salzsäure und Wasser gewaschen, dann säurefrei mit Weingeist von 90° Tr., und schliesslich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die abgegossene salzsaure Lösung von Roseochromchlorid wird ebenfalls gekocht, wobei dieses Salz grösstentheils in Chloropurpureochlorid übergeht, das sich als in Salzsäure unlöslich schnell abscheidet.

Durch dieses Verfahren erhält man bei sorgfältigem Arbeiten aus 25 Grm. gewaschenem und getrocknetem violetten Chromchlorid etwa 18 Grm. Chloropurpureochromchlorid, welches zu fast allen Zwecken hinlänglich rein ist. Es lässt sich jedoch durch Umkrystallisiren weiter reinigen, worüber unten mehr. Gleichzeitig gewinnt man etwa 9 Grm. lufttrocknes Luteochromquecksilberchlorid. Wendet man aber statt 90 Grm. Salmiak (vergl. oben) 150 Grm. an, so erhält man bei sonst gleichem Verfahren gewöhnlich zwar nur 15 Grm.[1]) Chloropurpureochromchlorid, daneben aber 14 bis 15 Grm. Luteochromquecksilberchlorid.

Das Chloropurpureochromchlorid lässt sich jedoch auch gewinnen, ohne dass es nöthig sei, vom Chromchlorür auszugehen. In diesem Falle aber tritt es eigentlich nur als Nebenproduct auf; das Hauptproduct ist Cleve's Tetramminchlorid, welches hier in erheblich grösseren Quantitäten erhalten wird, als es nach Fremy's und Cleve's Methoden

[1]) Bei einer besonders gelungenen Operation sogar 22 Grm.

möglich erscheint. Ich gehe hier von dem von Berzelius[1]) dargestellten carmoisinrothen Ammoniumchromchlorid aus, welches man jedoch zu diesem Zwecke nicht rein darzustellen braucht. Man kann die concentrirte Lösung von 100 Grm. dichromsauren Ammoniaks mit etwa 300 Ccm. roher Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und etwa 60 bis 70 Ccm. Weingeist von 90° Tr. in einer geräumigen Schale stehen lassen, bis nach einigen Minuten die heftige, von starker Wärmeentwicklung begleitete Reductionserscheinung vorüber, dann eine concentrirte Lösung von 200 Grm. Salmiak hinzufügen und jetzt unter stetem Umrühren bei gelinder Sandbadhitze die grüne Lösung zur Trockne verdampfen. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei genannter Temperatur, erhält man durch Uebergiessen mit roher Salzsäure und wiederholtes Abdampfen zur völligen Trockne einen carmoisinrothen Salzkuchen, welcher sich von der Schale leicht ablöst und an feuchter Luft leicht mit grüner Farbe zerfliesst[2]), während er, in grösseren Stücken zerschlagen, in einem ganz trocknen, wohl verschlossenen Glase längere Zeit unverändert aufbewahrt werden kann. Diese gröblich zerkleinerte, völlig trockne Masse wird in 1 Liter starkes Ammoniakwasser eingetragen. Beim Stehen und Schütteln in einer wohl verschlossenen Flasche löst sich dann der bei Weitem grösste Theil des Salzes unter Wärmeentwicklung, und die Auflösung geschieht so schnell, dass die carmoisinrothe Flüssigkeit schon nach einer Viertelstunde auch in dünnen Schichten undurchsichtig erscheint. Nach 24stündigem Stehen decantirt man von dem noch ungelösten, jetzt dunkelblauen Rückstande, löst letzteren in roher Salzsäure und übersättigt diese Lösung reichlich mit Ammoniak, wo sich nun Alles leicht auflöst. Zu den vereinigten ammoniakalischen Lösungen werden dann 4 Liter rohe Salzsäure gefügt, welche zuvor in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt wurden. Nach 24- bis 48stündigem Stehen hat sich dann eine rothe Krystall-

---

[1]) Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förh. 1844, S. 206.

[2]) Geschieht dies, so ist die Masse wieder mit starker Salzsäure zu übergiessen und zur Trockne zu verdampfen.

schicht unter einer fast schwarzen Salmiakmasse abgeschieden. Die decantirte Flüssigkeit scheidet bei längerem Stehen noch mehr rothe Krystalle und schwarze Salzkuchen ab. Wendet man, statt mit Chlorwasserstoff gesättigter, 4 Liter gewöhnlicher roher Salzsäure (von 1,17 spec. Gew.) an, so scheidet das Gemisch nach halbstündigem Stehen zwar einen ziemlich reichlichen Niederschlag von rothem Chromammoniakchlorid ab, welcher, wenn die noch heisse Flüssigkeit decantirt wird, hier sofort fast salmiakfrei erhalten wird. Die decantirte Flüssigkeit setzt dann bei längerem Stehen rothe Krystalle und schwarze Salzkuchen, ganz wie oben, ab; aber meine Hoffnung, auf diese Weise sofort das Chloropurpureochromchlorid und das Tetramminchromchlorid getrennt oder doch annähernd getrennt zu erhalten, versagte: die sogleich abgeschiedenen Krystalle enthielten schon eine sehr erhebliche Menge Tetramminchlorid. Ich muss daher die Verwendung starker Säure empfehlen; die Ausbeute ist grösser, und das Product wird schneller gewonnen. Denn die bei Anwendung gewöhnlicher roher Säure abgegossene Flüssigkeit setzt wochenlang fortwährend schwarze Salmiakkrusten ab, welche mechanisch rothe Chromammoniakchloride einschliesst.

Die schwarze Salzmasse wird wiederholt mit einem Gemisch von gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser geschüttelt, wobei sich der Salmiak auflöst, während das rothe Salzpulver zurückbleibt. Jedesmal ist das letztere in der Flüssigkeit aufzuschütteln und von den schwarzen Salmiakkuchen abzugiessen. Schliesslich erhält man dann einen reichlichen rothen Absatz von den gemischten Chromammoniakchloriden, welche anscheinend in allen Verhältnissen zusammen krystallisiren. Wenigstens erscheint das Gemenge unter dem Mikroskop vollständig homogen, aus rhombischen Combinationen $\infty P . \bar{P}\infty$ bestehend, welche häufig im Gleichgewicht sind, und eben dieselben Formen zeigen die beiden Bestandtheile in reinem Zustande. Das rothe Krystallpulver wird auf dem Filtrum zuerst mit halb verdünnter[1]) roher,

[1]) Hierunter soll ein Gemenge von gleichen Volumen starker Säure und Wasser verstanden werden.

dann mit halb verdünnter reiner Salzsäure gewaschen, bis das Filtrat salmiakfrei ist; hierbei löst sich vom Salzgemenge höchst wenig. Dann wird dasselbe säurefrei mit Weingeist von 90° Tr. gewaschen, und das im Dunkeln an der Luft getrocknete Salz wird jetzt auf dem Filter bei Lampenlicht mit kaltem Wasser behandelt. Die ersten Filtrate, welche fast nur Tetramminchlorid enthalten, sind sehr dunkel carmoisinroth. Beim Behandeln mit kaltem Wasser ändert das Salzgemenge deutlich genug sein Aussehen und wird von carmoisinroth lilaroth, indem wahrscheinlich der eine Bestandtheil des isomorphen Gemenges aufgelöst wird. Schliesslich erscheint das Waschwasser verhältnissmässig schwach gefärbt und enthält wesentlich Chloropurpureochromchlorid.

Man vereinigt passend die Filtrate für sich, welche sofort beim Schütteln mit einer Lösung von Ammoniumsulfat (1 : 5) gefällt werden. Ich habe nämlich gefunden, dass Tetramminchloridlösungen gefällt werden unter Abscheidung eines glänzenden grosskrystallinischen Niederschlages[1]) von dem normalen Chlorosulfat; letzteres Salz wird mit reinem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, bei Lampenlicht schnell gewaschen, zwischen Papier gepresst und neben Vitriolöl getrocknet.

Dagegen werden die Filtrate für sich gesammelt, welche durch starke Fluorkieselsäure sofort gefällt werden. Hierbei werden nämlich die Chloropurpureochromsalze fast vollständig gefällt unter Abscheidung des charakteristischen Chloropurpureochromsiliciumfluorids, welches hier in reinen Rhomben auftritt (vergl. unten). Der prächtig glänzende, krystallinische Niederschlag wird mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen und dann mit sehr überschüssiger, halb verdünnter reiner Salzsäure angerührt, wobei das Chlorofluorsilicat in Chlorochlorid übergeht. Zur Reinigung wird letzteres zuerst mit halb verdünnter reiner Salzsäure gewaschen, dann säurefrei mit Weingeist. Nach dem Trocknen

---

[1]) Rhombische Tafeln von sehr nahe 100° und 80°, bei Lichtabschluss aufzubewahren.

an der Luft ist es jedoch zweckmässig, um etwaige Spuren von Fluorkieselsäure zu entfernen, das Salz auf dem Filter in kaltem Wasser zu lösen und die Lösung in überschüssige, starke Salzsäure einzufiltriren; hierbei wird das Salz sofort und fast ganz vollständig abgeschieden, und ist jetzt, nach dem Waschen mit Weingeist und Trocknen an der Luft, chemisch rein.

So erhält man aus 100 Grm. dichromsaurem Ammoniak etwa 45 Grm. gemischte Chromammoniakchloride und daraus 20 Grm. reines Chlorotetramminsulfat und 6 bis 7 Grm. reines Chloropurpureochlorid. Die Filtrate vom Chlorotetramminsulfat und vom Chloropurpureofluorsilicate enthalten folglich erhebliche Mengen von Chromammoniaksalzen, welche man gewinnt durch Versetzen jeder der Flüssigkeiten mit etwa 1 Vol. concentrirter Salzsäure, Sättigen in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoff und einige Wochen lang Stehenlassen. Hierbei scheidet sich fast Alles, was die Flüssigkeiten von Chromammoniakchloriden enthält, grosskrystallinisch ab, die Mutterlaugen lassen sich völlig abgiessen, die Krystalle werden mit halb verdünnter, roher Salzsäure gewaschen und bei der nächsten Trennung mitgenommen.

Eine andere, eben so gute und wohlfeilere Trennungsweise beruht darauf, dass Tetramminchlorid nicht durch eine Quecksilberchloridlösung (1 : 20) gefällt wird, Chloropurpureochromchlorid dagegen fast vollständig unter Bildung von $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (Hg_3 Cl_8)_2$ (s. unten), und dass letzteres Doppelsalz durch halbverdünnte Salzsäure leicht unter Abscheidung von Chloropurpureochlorid zersetzt wird. Uebrigens ist das Verfahren ganz dasselbe, wie bei Anwendung von Fluorkieselsäure. Die Ausbeute ist annähernd dieselbe, nämlich aus 100 Grm. dichromsaurem Ammoniak 16,5 Grm. reines Chlorotetramminsulfat und 9,5 Grm. Chloropurpureochlorid, wobei zu bemerken ist, dass kleinere Abweichungen in den relativen Mengen davon herrühren können, dass auf einem gewissen Punkte die Filtrate sowohl durch Ammoniumsulfat, als durch Fluorkieselsäure gefällt werden; dasselbe gilt in noch höherem Grade bei Anwendung von Quecksilberchlorid. Bezweckt man daher die Darstellung von Chloro-

tetramminsalzen, so wird man fortfahren, so lange wie thunlich mit Ammoniumsulfat zu fällen; wünscht man dagegen Chloropurpureosalze darzustellen, so wird man die Flusskieselsäure oder das Quecksilberchlorid so früh als möglich verwenden.

Bei solcher fractionirten Auflösung habe ich auch Chloropurpureochlorid, freilich nur als Spuren, in dem nach Cleve's Methode dargestellten und umkrystallisirten Tetramminchlorid nachweisen können. Die letzten Auszüge wurden sogleich durch Platinchlorid und beim Stehen durch Flusskieselsäure gefällt, und beide Niederschläge zeigten die für die entsprechenden Chloropurpureosalze eigenthümlichen Formen. Auf Cleve's Analysen hat diese geringe Beimischung keinen merklichen Einfluss haben können, um so weniger, als die Moleculargewichte der zwei Verbindungen fast identisch sind.

Mit Salzsäure gefällt, bildet das Chloropurpureochromchlorid ein rothes Krystallpulver, das an die analoge Kobaltverbindung sehr erinnert, jedoch reiner roth, weniger violett als diese ist. Unter dem Mikroskope erscheint es wie das Kobaltsalz in Octaëdern oder octaëderähnlichen Formen, indem die rhombische Combination $\bar{P}\infty . \infty P$ im Gleichgewicht ist; häufig zeigt sich jedoch auch ∞P stark hervortretend. Aber nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser (s. unten) und langsamem Erkalten, folglich in grösseren Krystallen, ist die Chromverbindung dem umkrystallisirten Kobaltsalz sehr unähnlich; letzteres erscheint dann fast schwarz, das Chromsalz aber prachtvoll carminroth, ziemlich nahe von der Nüance des Rouge I auf Chevreul's 1. Cercle[1]), aber reiner roth. Das specifische Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen, ist bei 15,5° = 1,687. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei, verliert keine Spur von Feuchtigkeit neben Vitriolöl oder bei 100° und geht, an der Luft bei Weitem nicht bis zum Glühen erhitzt, unter reichlicher Entwicklung von Salmiakdämpfen und unter einer Verbrennungserscheinung,

1) Mém. de l'Instit. de l'Acad. des sciences, T. 33. Tables chromatiques.

die ruhig durch die Masse sich verbreitet, in die theoretische Menge Chromoxyd über.

Die Analysen ergaben Folgendes:

1) 0,4124 Grm. lieferten, nach Kochen mit Natron, bis alles Ammoniak ausgetrieben, und Filtriren von abgeschiedenem Chromoxydhydrat, 0,7275 Grm. AgCl.

2) 0,2568 Grm. gaben beim Rösten 0,0802 Grm. Cr_2O_3.

3) 0,4111 Grm. lieferten 0,129 Grm. Cr_2O_3.

4) 0,532 Grm. gaben 0,1669 Grm. Cr_2O_3.

5) 0,4575 Grm. lieferten, wie die Chloropurpureokobaltsalze behandelt[1]), 114,8 Ccm. Stickstoff, bei 769,2 Mm. und 14,6° feucht gemessen.

6) 0,4005 Grm. gaben 99,6 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 763,6 Mm. und 16,1°.

Rechnung für $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . Cl_4$.		Gefunden.		
10 N	28,69	29,09	29,03	—
2 Cr	21,52	21,43	21,52	21,55
6 Cl	43,67	43,64	—	—

Die Analysen 1 und 2 sind mit einem direct aus Chromchlorür dargestellten Präparat ausgeführt; 3 und 6 mit einem, wo das Chlorochlorid zuerst zu Chloronitrat (s. unten) und dies wieder zu Chlorochlorid umgebildet wurde; 4 und 5 mit zwei verschiedenen Präparaten, aus Ammoniumchromchlorid dargestellt.

Das Chloropurpureochromchlorid ist in kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung ist violettroth, jedoch viel weniger violett, als die des entsprechenden Kobaltsalzes, in dickeren Schichten carminroth. Bei 16° gebraucht 1 Thl. Salz etwa 154 Thle. Wasser zur Lösung.

25,02 Grm. der bei 18,2° gesättigten Lösung wurden beim Kochen mit Natron zersetzt. Das mit Salpetersäure fast völlig gesättigte Filtrat verbrauchte auf gewöhnliche Weise mit $^1/_{10}$ normalem Silbernitrat titrirt, 20,45 Ccm. desselben, also 1 Thl. Salz löst sich in 150,1 Thle. Wasser von 18,2°.

Ebenso verbrauchten:

25,14 Grm. bei 19,5° gesättigter Lösung: 20,9 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. Salz löst sich in 146,7 Thln. Wasser von 19,5°.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 246. Eben so wenig wie bei den Kobaltsalzen, ist es möglich, den Stickstoff dieser Chromverbindungen beim Kochen mit Natron als Ammoniak zu bestimmen.

37,12 Grm. bei 15,9° gesättigter Lösung: 29,1 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. löst sich in 155,8 Thln. Wasser von 15,9°.

25,41 Grm. bei 14,6° gesättigter Lösung: 19,6 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. löst sich in 158,4 Thln. Wasser von 14,6°.

Zu den drei ersten Versuchen wurden Präparate aus Chromchlorür, zu dem letzten ein aus Ammoniumchromchlorid dargestelltes verwendet. Bei diesen Versuchen ist es wichtig, dass die Lösung vollständig neutral reagirt, da schon eine Spur freier Salzsäure die Löslichkeit erheblich vermindert. Das Salz ist nämlich in Salzsäure unlöslich, ja die kalt bereitete wässrige Lösung wird durch $^1/_2$ Vol. verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,07) sofort und fast vollständig, beim Stehen durch noch viel weniger gefällt. Dagegen ist das Salz in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erheblich löslicher, als in reinem, wahrscheinlich weil das schwefelsaure und besonders das saure schwefelsaure Chloropurpureochrom ziemlich leicht in Wasser löslich ist.

Die neutrale, kalt bereitete wässrige Lösung ist sehr wenig stabil. An dem Lichte zeigt sie sich schon nach 24 Stunden theilweise zersetzt unter Abscheidung von grauem Chromoxydhydrat oder vielleicht Chromoxydhydratammoniak[1]); im Dunkeln erhält sie sich viel länger ohne solche tiefer gehende Zersetzung, das Salz verändert sich aber allmählich zu Roseochromchlorid. Die schwach saure Lösung erhält sich viel besser, selbst am Lichte.

Die neutrale Lösung verträgt kurzes Kochen, jedoch wird dabei das Salz theilweise zu Roseochromchlorid. Selbst wenn man zum Umkrystallisiren das Salz auf dem Filter mit siedendem, durch Salzsäure angesäuertem Wasser übergiesst, geschieht die Umbildung zu Roseosalz in dem Maasse, dass das Filtrat bei freiwilligem Erkalten kaum die Hälfte des Salzes in unverändertem Zustande abscheidet.

Ueber die hier genannte Veränderung des Chloropurpureochromchlorids werde ich hier etwas Näheres berichten, erstens, weil sie beweist, dass es eine Reihe Roseochromsalze giebt, welche den Roseokobaltsalzen vollständig ent-

---

1) Vergl. Cleve, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **6**, No. 4, 8, 28.

sprechen; dann um die analytischen Verhältnisse der Purpureo- und Roseochromsalze zu erläutern und zu zeigen, wie sie sich neben einander erkennen lassen; schliesslich weil ein vollständig paralleler Uebergang sich beim Chloropurpureokobaltchlorid einstellt, wenn man das Salz mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser einige Zeit auf einem siedenden Wasserbade erhitzt; filtrirt man jetzt, nach Erkalten und 24 stündigem Stehen, vom auskrystallisirten Chloropurpureokobaltchlorid, so enthält das Filtrat Roseochlorid in erheblicher Menge. Dieses merkwürdige Verhalten, welches bei anderen Purpureokobaltsalzen noch weit hervortretender ist, soll bei einer anderen Gelegenheit ausführlich erörtert werden. Hier werde ich nur zeigen, wie die Chrom- und die Kobaltverbindung in dieser Beziehung eine Analogie zeigen, die bis zu den geringfügigsten Details zutreffend ist.

Die beim Umkrystallisiren des Chloropurpureochromchlorids gewonnene Mutterlauge ist nicht, wie die Lösung des Salzes, carminroth, sondern gelbroth; jedoch ist sie röther als eine reine Roseochromchloridlösung, weil sie noch ziemlich viel Purpureosalz enthält. Dass dies der Fall ist, geht aus folgenden Verhältnissen hervor:

1) Beim Zusatz von 1 Vol. concentrirter Salzsäure unter Abkühlung wird sofort, durch 2 Vol. verdünnter Salzsäure nach kurzem Stehen einiges Chloropurpureochromchlorid abgeschieden. Nach 24 bis 48 Stunden ist fast alles Chrom in dieser Form ausgefällt; so auch nach kurzem Kochen. Auf diese Weise lässt sich die beim Umkrystallisiren des Purpureosalzes in der Mutterlauge bleibende Hälfte des Salzes fast ohne Verlust leicht wieder gewinnen. Die wie oben dargestellte Kobaltlösung verhält sich ganz ähnlich.

2) Beim Zusatz von Platinchlorid giebt die Mutterlauge des Chromsalzes einen bräunlichen Niederschlag von oftmals verästelten, spitzen Nadeln, welcher unter dem Mikroskop demjenigen Platindoppelsalz ganz unähnlich ist, welcher aus der kalt bereiteten Lösung des Chloropurpureochlorids erhalten wird, und dessen leicht erkennbare Aggregate unten beschrieben werden. Dennoch ist jenes Platindoppelsalz reines Chloropurpureochromplatinchlorid. An der Luft ge-

trocknet, verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°, und die Analyse ergab Folgendes:

0,2750 Grm. lieferten 0,1292 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,2987 Grm. gaben 0,1395 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nach Schmelzen mit Salpeter und Natriumcarbonat, Auskochen mit Wasser und Glühen des Rückstandes 0,1005 Grm. Platin hinterliessen.

Rechnung für $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (PtCl_6)_2$.		Gefunden.	
Cr_2O_3 + 2 Pt	47,00	46,98	46,70
2 Cr	8,99	—	8,96
2 Pt	33,90	—	33,70

Ausserdem liefert das Platindoppelsalz bei wiederholtem Behandeln mit kalter halb verdünnter Salzsäure Chloropurpureochromchlorid, während Wasserstoffplatinchlorid in Lösung geht. — Die Kobaltlösung giebt mit Platinchlorid ein unlösliches Doppelsalz, das dem anomal ausgebildeten Chromplatinsalz sehr ähnlich ist, aber von der gewöhnlichen Form des Chloropurpureokobaltplatinchlorids völlig abweicht. Auch dieses Salz hat die richtige Zusammensetzung, und ich habe mich hier vergewissert, dass man nur ein wenig Roseokobaltchlorid zu einer kalt bereiteten reinen Chloropurpureokobaltchloridlösung zu fügen braucht, um das Platindoppelsalz in jener anomalen Form auftreten zu sehen.

3) Beim Zusatz von Fluorsiliciumwasserstoffsäure geben die gekocht gewesenen Chrom- und Kobaltlösungen, beide erst bei längerem Stehen und häufigem Schütteln und auch dann nur spärlich, die betreffenden Chlorofluorsilicate, und während letztere aus den kalt bereiteten Lösungen in sehr charakteristischen und messbaren Formen[1]) auftreten, so sind hier in beiden Fällen die Formen modificirt, so dass sie durchschnittenen Linsen ähnlich sehen und somit nicht messbar sind. Für das Kobaltsalz habe ich mich überzeugt, dass ein geringer Zusatz von Roseochlorid die Krystallbildung verhindert und verzögert, und die Krystallform auf genannte Weise modificirt.

---

[1]) Siehe dies. Journ. [2] **18**, 230, und unten.

Die unter 2) und 3) aufgeführten Verhältnisse deuten indirect die Gegenwart von Roseochlorid in den zwei Lösungen an. Direct wird dieselbe durch die folgenden Verhältnisse bewiesen.

1) Die Filtrate von oben genannten, anomal ausgebildeten Purpureoplatindoppelsalzen können bei einigem Stehen noch etwas von diesen Salzen absetzen; die Filtrate hiervon aber enthalten Roseochrom- und Roseokobaltplatinchlorid und zeigen in folgenden Beziehungen genau dasselbe Verhalten. Wird die Flüssigkeit vorsichtig mit Weingeist versetzt, so entsteht auf der Grenze der wässrigen und weingeistigen Schicht ein seidenglänzender, fast schneeweisser Niederschlag von kleinen, äusserst dünnen 8seitigen Tafeln; wird der Weingeist ohne weitere Vorsicht hinzugefügt, so bildet sich fast sogleich ein chamois gefärbter Niederschlag, welcher sich erst allmählich absetzt und dann unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint; jedoch sind selbst bei starker Vergrösserung (1:400) die Krystalle sehr klein und undeutlich ausgebildet. Schon bei 24stündigem Stehen unter der Flüssigkeit verwandelt sich dieser Niederschlag theilweise in verhältnissmässig grosse, orangegelbe, gerade abgeschnittene sechsseitige Prismen, und diese Veränderung geschieht auch bald, wenn man versucht, sogleich den chamois Niederschlag mit Weingeist zu waschen. Ich habe mich überzeugt, dass reines Roseokobaltchlorid nach Zusatz von Platinchlorid (welches ohne fällende Wirkung ist) genau dasselbe Verhalten zeigt. Führt man wegen der Controle diesen Versuch aus, so ist es nothwendig, nach Zusatz von Platinchlorid die Flüssigkeit zu schütteln, stehen zu lassen und zu filtriren, um die Spur von Purpureochlorid abzutrennen, welche fast alles Roseochlorid enthält, und welche hier die Reaction stören könnte. Unter Anderem ist der bei vorsichtigem Zusatze von Weingeist entstehende Niederschlag, wenn diese Spur von Purpureoplatinchlorid nicht entfernt wird, zwar fast weiss, zeigt aber nicht den schimmernden Atlasglanz, wie in ganz reinen Lösungen.

2) Das gewöhnliche normale Roseokobaltsulfat von

Gibbs und Genth[1]) liefert mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag von $[10\,NH_3, CO_2] \frac{(SO_4)}{Pt\,Cl_6}$, dessen Analyse ich bei einer anderen Gelegenheit mittheilen will.[2]) Da dieses Salz nur in 6seitigen Tafeln auftritt und sehr schwer löslich ist, so versuchte ich, ob es nicht in dem oben genannten Filtrat von dem anomal ausgebildeten Chloropurpureokobaltplatinchlorid gebildet werden könnte. In der That erhält man hier beim Zusatz von Magnesiumsulfat fast augenblicklich einen glänzenden, orangerothen Niederschlag, welchen ich sogleich als obiges Sulfatplatinchlorid erkannte, was die Analyse auch bestätigte. Genau auf dieselbe Weise erhielt ich aus dem Filtrat von dem anomalen Chloropurpureochromplatinchlorid mit schwefelsaurer Magnesia einen ganz ähnlichen glänzenden Niederschlag, vom Kobaltsalze kaum zu unterscheiden. Unter dem Mikroskop zeigt sich jedoch ein Unterschied. Während die sechsseitigen Tafeln des Kobaltsalzes gleichmässig ausgebildet sind, und daher regulär oder hexagonal zu sein scheinen, bildet das Chromsalz rhombische Tafeln, deren spitze Ecken abgestumpft sind, und dadurch bemerkte ich, dass diese Abstumpfungen schief aufgesetzt waren. Bei genauerer Untersuchung des Kobaltsalzes und Messung desselben unter dem Mikroskop zeigte es sich jetzt auch, dass die Tafeln dieses Salzes unregelmässig und isomorph mit der Chromverbindung sind. Bezeichnet a, b, c, d, e fünf auf einander folgende Spitzen der Sechsecke, so ist

	beim Kobaltsalze:	beim Chromsalze:
Winkel abc	= 115° bis 116°	116°
„ bcd	= 119°	Sehr annähernd 120°
„ cde	= 123° bis 124°	123°

Es hat sich ferner gezeigt, dass beide Salze doppelt-

---

1) Sill. Am. J. [2] **23**, 248.

2) Das Salz hat dieselbe Zusammensetzung, wie die von Gibbs (Proceed. Amer. Acad. **11**, 18) aus dem löslichen und dem gelben Roseosulfat erhaltenen Salze. Ob es mit einem derselben identisch ist, kann ich nicht sagen, da mir bis jetzt die genannten Modificationen des Roseosulfats nicht zu Gebote standen.

brechend sind. Beide sind in Wasser sehr schwer löslich und leicht zu waschen. Ich führe hier die Analyse des Chromsalzes an, welches in lufttrocknem Zustande nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100° verliert.

0,3086 Grm. lieferten beim Glühen an der Luft, zuletzt vor dem Gebläse, 0,1224 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$, welche nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0687 Grm. Pt hinterliessen.

0,5098 Grm. wurden mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgezogen, der Auszug in zwei gleiche Hälften getheilt; die eine diente nach Uebersättigung mit Salzsäure und wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure zur Schwefelsäurebestimmung, die andere nach Uebersättigung mit Salpetersäure zur Chlorbestimmung. So erhielt ich: 0,1148 Grm. Pt, 0,1331 Grm. $BaSO_4$, 0,2511 Grm. AgCl.

	Rechnung für $[10\,NH_3, Cr_2]\begin{matrix}(SO_4)_2\\ PtCl_6\end{matrix}$.	Gefunden.	
$Cr_2O_3 + Pt$	39,98	39,66	—
Pt	22,55	22,27	22,50
2 Cr	11,96	11,93	—
6 Cl	24,26	24,37	—
$2\,SO_3$	18,22	18,00	—

3) Die Mutterlauge von der Krystallisation des Chloropurpureochromchlorids giebt mit Ferridcyankalium beim Schütteln sofort einen bräunlich gelben, glänzenden, krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus gelben, sechsseitigen, augitähnlichen Prismen bestehend erscheint, deren Enden jedoch nur ausnahmsweise durch zwei Pyramidenflächen deutlich begrenzt sind, während sie gewöhnlich, wegen einer ganz ähnlichen Zwillingsbildung wie beim Augit, weniger deutlich sind. Genau so hat Hr. Cand. O. Christensen, welcher in meinem Laboratorium gegenwärtig die Roseochromsalze untersucht, das Ferridcyanroseochrom krystallisirt gefunden. Oben erwähnte Kobaltlösung verhält sich ganz analog, mit Ferridcyankalium liefert sie sofort Ferridcyanroseokobalt. Wenn daher Gibbs und Genth letzteres Salz aus Chloropurpureokobaltchlorid erhalten haben und hierin einen sehr eigenthümlichen Ueber-

gang von der Purpureo- in die Roseoreihe sehen[1]), so zeigen obige Verhältnisse, dass dieser Uebergang ein sehr gewöhnlicher ist; jedoch scheint er leichter in der Chrom- als in der Kobaltreihe stattzufinden.

Es folgt hieraus, dass man zur Darstellung von Chloropurpureochromsalzen, so weit thunlich, kalt und frisch bereitete Lösungen des Chlorids verwenden muss.

In Ammoniakwasser löst sich das Chlorid ohne tiefer gehende Zersetzung. Zwar ist die Lösung etwas mehr violett als die wässrige, aber selbst nach kurzem Kochen liefert sie beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure unverändertes Purpureochlorid. Bei längerem Kochen der ammoniakalischen Flüssigkeit beginnt sie zwar Chromoxydhydrat abzuscheiden, man muss aber lange kochen, bevor die Zersetzung vollständig wird. Bei Gegenwart von sehr viel Salmiak scheint sogar die Verbindung auch bei langem Kochen mit starkem Ammoniak gar nicht zersetzt zu werden. Selbst mit Natron wird die wässrige Lösung zwar mehr violettroth und zersetzt sich schneller als beim Kochen mit Ammoniak, man kann jedoch die Lösung 20 bis 30 Minuten auf einem siedenden Wasserbade erhalten, bevor die über dem abgeschiedenen Chromoxydhydrat stehende Flüssigkeit die rothe Farbe vollständig verliert.

Beim schwachen Erwärmen mit unterchlorigsaurem Natron wird das Chloropurpureochromchlorid völlig zersetzt, der Stickstoff entweicht als solcher, das Chrom geht in Chromsäure über.

Gegen verschiedene Reagentien verhält sich die kalt und frisch bereitete Lösung des Chloropurpureochromchlorids folgendermaassen. Mehrere der erzeugten Niederschläge werden unten genauer beschrieben.

Selbst verdünnte Salzsäure scheidet sofort unverändertes Chlorochlorid ab. Auch in sehr verdünnten Lösungen lässt sich, wenigstens mittelst concentrirter Salzsäure und beim Stehen, fast alles Chrom als dieses Salz abscheiden.

Starke Bromwasserstoffsäure scheidet einen rothen

---

1) Sill. Am. Journ. [2] **28**, 326.

krystallinischen Niederschlag von Chloropurpureochrombromid (s. unten), etwas violetter als das Chlorochlorid, ab.

Wird die Lösung mit festem Jodkalium geschüttelt, so scheidet sich sofort fast alles Chrom als Chlorojodid ab. Der Niederschlag ist dem des Chlorobromids ähnlich, aber etwas mehr violett. Auch eine starke Jodkaliumlösung, in grossem Ueberschusse angewandt, bringt beim Stehen Niederschlag hervor.

Cyankalium verändert die kalt gesättigte Lösung anscheinend nicht; bei einigem Kochen wird sie gelb, aller Wahrscheinlichkeit nach durch Bildung von Chromidcyankalium.

Verdünnte Salpetersäure, welche jedoch in grösserem Ueberschuss als Salzsäure verwendet werden muss, fällt bald, concentrirte noch schneller. Der Niederschlag ist dem Chlorochlorid ähnlich, jedoch mehr carminroth, und besteht aus krystallinischem Chloronitrat (s. u.).

Fluorsiliciumwasserstoffsäure in Ueberschuss fällt sofort, besonders beim Schütteln, einen glänzend krystallinischen rothen Niederschlag von Chlorofluorsilicat (s. u.).

Wasserstoffplatinchlorid giebt in gewöhnlichen Lösungen sofort, und selbst in stark verdünnten jedenfalls beim Stehen einen glänzend krystallinischen Niederschlag von Chloropurpureochromplatinchlorid (s. u.).

Natriumplatinbromid liefert sogleich einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop dem Chloriddoppelsalze (vergl. dieses) ganz ähnlich, nur etwas dunkler erscheint.

Quecksilberchlorid oder Natriumquecksilberchlorid im Ueberschuss fällt sogleich rosenrothe Nadeln des Quecksilberchloriddoppelsalzes (s. u.).

Kaliumquecksilberbromid verhält sich ähnlich. Der Niederschlag ist mehr violett und besteht aus Chloropurpureochromquecksilberbromid (s. u.).

Kaliumquecksilberjodid (d. h. $^1/_4$ normales Jodkalium, beim Kochen mit Quecksilberjodid gesättigt, dann abgekühlt, mit 2 Vol. Wasser versetzt und vom abgeschiedenen Quecksilberjodid filtrirt) liefert bald einen reichlichen

chamois gefärbten Niederschlag von langen, dünnen Nadeln; versetzt man dagegen zuerst die Chlorochloridlösung mit reichlicher Jodkaliumlösung und dann mit obigem Kaliumquecksilberjodid, so entsteht ein lilarother prachtvoller Niederschlag von diamantglänzenden Blättchen. Beide Salze werden unten beschrieben und sind den zwei von mir untersuchten Chloropurpureokobaltquecksilberjodiden völlig analog.

Unterschwefelsaures Natron liefert nach kurzem Stehen lange glänzende, carminrothe Nadeln des Chlorodithionats (s. u.).

Chromsaures Kali scheidet beim Schütteln sofort das Chlorochromat aus als ziegelbraunen, körnig krystallinischen Niederschlag (s. u.).

Dichromsaures Kali erzeugt fast sogleich einen reichlichen Niederschlag, aus Bündeln und Rosetten orangegelber, mehrere Millimeter langer Nadeln bestehend.

Molybdänsaures Ammoniak (d.h. $3(NH_4)_2O, 7MoO_3, 4H_2O$) giebt einen reichlichen rosenrothen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, sich jedoch bald wieder abscheidet als rosenrothes Krystallpulver, aus sehr kleinen rhombischen Blättchen bestehend. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Diphosphorpentamolybdänsaures Ammoniak fällt sofort einen reichlichen rosenrothen Niederschlag.

Pikrinsäure scheidet selbst aus der verdünnten Lösung lange gelbe Nadeln aus.

Oxalsaures Ammoniak fällt nach kurzem Stehen und besonders beim Schütteln carmoisin- bis carminrothe Nadeln des Chlorooxalats aus (s. u.).

Ortho- und pyrophosphorsaures Natron, schwefelsaures Ammoniak, Kaliumgoldchlorid, Ferridcyankalium sind ohne fällende Wirkung.

In allen diesen Beziehungen gleicht das Chloropurpureochromchlorid vollständig dem entsprechenden Kobaltsalz[1]), und die Aehnlichkeit wird noch grösser dadurch, dass mehrere der erwähnten Niederschläge unter dem Mikroskop

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 209.

charakteristische, bisweilen sogar messbare Formen zeigen, und dass diese alsdann genau dieselben für die entsprechenden Chrom- und Kobaltsalze sind; sogar eine eigenthümliche Ausbildung bei der einen Reihe Krystalle findet sich fast immer bis auf die geringsten Details bei der anderen wieder.

Besonders tritt auch diese Aehnlichkeit in dem Verhalten gegen Silbersalze hervor. Versetzt man eine kalt und frisch bereitete Lösung von Chloropurpureochromchlorid mit Silbernitrat und schüttelt heftig, so setzt sich der Niederschlag schnell ab als Zeichen, dass die Fällung eine vollständige ist; aber es werden hierbei nur 4 der 6 Chloratome des Salzes ausgeschieden. Das Filtrat hat noch die Farbe der Chloropurpureochromsalze und enthält ein Gemenge von Chloropurpureochromnitrat und Silbernitrat. Versetzt man dasselbe mit etwas Salpetersäure und kocht, so geht das Purpureosalz in Roseosalz über, und jetzt erst werden die rückständigen 2 (gefunden 1,94) Chloratome als Chlorsilber ausgefällt.

Auch Silbercarbonat scheidet nicht das radicale Chlor des Chloropurpureochromchlorids ab (vergl. unten bei dem Chlorosulfate), ja es scheint, dass man beim Schütteln einer Lösung des Chlorids mit sehr überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd das Chloropurpureochromhydrat im Filtrate erhält. Wenigstens giebt dasselbe mit 1 Vol. halb verdünnter Salzsäure eine fast vollständige Fällung von dem Chlorochlorid; mit verdünnter Salpetersäure schwach übersättigt, erzeugt es mit Silbersalpeter nur eine schwache Opalisirung von Chlorsilber, beim Kochen aber einen nicht geringen Niederschlag. Reibt man dagegen das feste Chlorid mit überschüssigem Silberoxyd und wenig Wasser zusammen, so erhält man ein tiefrothes Filtrat, das Roseochromhydrat enthält. Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche hier zu beobachten sind, wird Hr. Christensen, welcher gegenwärtig die Roseochromsalze untersucht, später berichten. Hier bemerke ich nur, dass die stark alkalische, tiefrothe Lösung von Roseochromhydrat mit Ueberschuss von starker Bromwasserstoffsäure einen gelbrothen Niederschlag aus Roseochrombromid erzeugt, und dass letzteres beim Kochen mit der

überstehenden Flüssigkeit sich in einen rothvioletten Niederschlag von mikroskopischen Octaëdern verwandelt, in welcher Form sich beim Erkalten fast jede Spur von Chrom abscheidet. Wenn man die von mir kürzlich veröffentlichten Untersuchungen der Bromopurpureokobaltverbindungen[1]) berücksichtigt, scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass hier das entsprechende Bromobromid der Chromreihe vorliegt.

Ich habe mich ebenfalls überzeugt, dass durch Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure nur $^2/_3$ des Chlors des Chloropurpureochromchlorids als Chlorwasserstoff entweicht, und dass dabei saures Chlorosulfat entsteht (s. u.).

In einer Beziehung zeigen aber diese Kobalt- und Chromverbindungen einen hervortretenden Unterschied, der seinen Grund in der verschiedenen Natur der zwei Metalle hat. Das Kobaltatom tritt vorzüglich divalent auf; in diesen Verbindungen wirken jedoch zwei vereinigte Kobaltatome hexavalent. Dagegen ist ja letztere Wirkungsweise sehr gewöhnlich beim Chrom, solche Chromverbindungen sind sehr stabil und werden besonders schwierig zu solchen reducirt, wo das Chrom zweiwerthig wirkt. Darum ist das Verhalten der zwei Reihen gegen Reductionsmittel ein ganz verschiedenes.

Schwefelwasserstoff scheidet aus Chloropurpureokobaltchlorid schwarzes Schwefelkobalt, wirkt aber auf die Chromverbindung gar nicht ein (siehe z. B. die Analysen der Quecksilberdoppelsalze der letzteren).

Schwefelammonium verhält sich ähnlich wie Schwefelwasserstoff gegen das Chloropurpureokobaltchlorid, wirkt aber anscheinend nicht auf die Chromverbindung. Bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium lässt sich sogar beim Zusatz von Weingeist ein krystallinisches Polysulfid, den Pentasulfiden der Alkalimetalle entsprechend, ausscheiden, welches die Chloropurpureochromgruppe unverändert enthält (vergl. unten).

Ferrocyankalium zersetzt sofort die kalt bereitete

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 49.

Lösung der Chloropurpureokobaltsalze. Die Lösungen werden stark alkalisch (von Ammoniak), und es entsteht ein grünlicher, allmählich braun werdender Niederschlag. Alles lässt vermuthen, dass das Ferrocyankalium bei dieser Reaction zu Ferridcyankalium oxydirt wird, welch' letzteres dann mit einer Ammoniakverbindung des divalenten Kobalts den braunen Niederschlag erzeugt. Das Chromsalz dagegen liefert mit Ferrocyankalium durch einfache Doppelzersetzung normales Chloropurpureochromferrocyanid (vergl. unten).

Hiermit will ich die Besprechung des Chloropurpureochromchlorids abschliessen, indem viele andere Beobachtungen erst bei genauerer Erforschung des umfassenden Gegenstandes gewürdigt werden können, und zu der Beschreibung der eingehender untersuchten Chloropurpureochromsalze übergehen.

Chloropurpureochrombromid, $Cl_2.[Cr_2, 10NH_3].Br_4$,

wird am leichtesten erhalten beim Einfiltriren der kalt gesättigten Lösung des Chlorochlorids in starke wässrige Bromwasserstoffsäure, wobei fast alles Brom als Chlorobromid abgeschieden wird. Der Niederschlag ist zuerst mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist von 90° Tr. säurefrei zu waschen. An der Luft getrocknet ist er wasserfrei[1]), krystallinisch, schön roth, hauptsächlich von der Farbe des gefällten Chlorochlorids, jedoch etwas mehr violett. Unter dem Mikroskop erscheint er als Octaëder, welche häufig an den Spitzen zu Nadeln und Sternen zusammengewachsen sind. Beim Erhitzen an der Luft verhält er sich wie das Chlorochlorid. Er ist etwas leichter in Wasser löslich. Die kalt gesättigte Lösung liefert mit überschüssiger kalter Salzsäure das Chlorid, beim Schütteln mit Kieselfluorwasserstoffsäure sofort das Chlorofluorsilicat in der charakteristischen Form desselben. Aus

---

[1]) Zur Analyse ist dieses Salz, wie alle folgenden, wenn nichts Anderes bemerkt ist, bei 100° getrocknet, wobei die lufttrocknen Salze gewöhnlich einen Bruchtheil von einem Procente hygroskopischen Wassers abgeben.

heissem, mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser lässt es sich wie das Chlorid umkrystallisiren; jedoch bleibt, wie beim Chlorid, etwa die Hälfte als Roseosalz gelöst. Das umkrystallisirte bildet ein prachtvoll glänzendes Krystallpulver von mehr carmoisin- als carminrother Farbe und von 2,075 spec. Gew. bei 13,8° (das des Wassers bei 4° = 1).

0,2433 Grm. gaben beim Glühen an der Luft 0,0559 Grm. Cr_2O_3.

0,4163 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron 0,6481 Grm. Ag(Cl, Br), welche in 0,5361 Grm. AgCl verwandelt wurden.

Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	15,76	15,77
2 Cl	10,66	10,39
4 Br	48,21	48,34

Chloropurpureochromplatinchlorid,
$Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (PtCl_6)_2$.

In den kalt bereiteten Lösungen aller Chloropurpureochromsalze, wo keine Nebenreactionen eintreten (zur Darstellung wird natürlich am leichtesten das Chlorid verwendet), erzeugt Wasserstoffplatinchlorid eine fast vollständige, chamoisbraune, krystallinische Fällung, die sich unter dem Mikroskop nicht von dem entsprechenden Kobaltsalze unterscheiden lässt. Besonders erscheint auch das Chromsalz als Aggregate gelber, rectangulärer Prismen, durch ein brachydiagonales Doma zugeschärft, und diese Prismen sind, wenn das Salz aus verhältnissmässig concentrirten und schwach sauren Lösungen ausgefällt ist, fast immer parallel zusammengewachsen, so dass sie ein schiefes Kreuz bilden, dessen Zweige einen Winkel von dreissig und einigen Graden zeigen, und selbst wenn die Krystalle einzeln vorkommen, zeigen die einzelnen Prismen sehr hervortretende Diagonale. Aus verdünnten und sauren Lösungen erscheint die Combination $\infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty$ häufig rein. Enthält die Lösung zugleich Roseosalz, so zeigt sich das Salz in sehr modificirter Ausbildung (s. S. 118). In Wasser ist es äusserst schwer löslich, so dass sogar eine kalt bereitete Lösung des Chlorofluorsilicats durch Wasserstoffplatinchlorid, wenn auch langsam, gefällt wird.

0,274 Grm. hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,1289 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche, mit Soda und Salpeter geschmolzen, 0,0831 Grm. Platin lieferten.

0,4343 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1486 Grm. chromfreies Platin. Die Lösung gebrauchte, nach fast vollständiger Neutralisation mit Salpetersäure, 52,2 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat.

	Rechnung.	Gefunden.
Cr_2O_3 + 2 Pt	47,00	47,04
2 Cr	8,99	8,99
2 Pt	33,90	33,94
14 Cl	42,48	42,66

Chloropurpureochromsiliciumfluorid, $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (SiF_6)_2$.

Aus allen löslichen Chloropurpureochromsalzen wird dieses Salz durch überschüssige starke Kieselflusssäure gefällt. Aus den kalt und frisch bereiteten Lösungen des Chlorochlorids und Chloronitrats erhält man es als glänzende Krystallblättchen von etwas anderer Farbennüance, als der des Chlorochlorids. Die Farbe kann, zum Theil des Glanzes wegen, nur als ziemlich dunkles Rosa bezeichnet werden. Gewöhnlich zeigen die Krystalle sich schon vor dem blossen Auge als rhombische Tafeln. Unter dem Mikroskop erscheinen sie häufig als reine Rhomben, deren spitze Winkel in 4 Messungen an 4 Krystallen nur von 73° bis 73,5° variirte. Das Salz ist folglich mit der analogen Kobaltverbindung[1]), deren entsprechende Winkel 73,75° bis 74,25° sind, isomorph. Nicht selten werden die Winkel dieser Form (als $\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$) betrachtet, durch 0P und $\infty\bar{P}\infty$ abgeschnitten, bisweilen kann $\bar{P}\infty$ sogar gänzlich fehlen, so dass die Krystalle als rectanguläre Tafeln erscheinen, jedoch ist fast immer dann und wann einer der geraden Winkel durch $\bar{P}\infty$ abgeschnitten. Das Salz löst sich sehr schwierig in reinem Wasser mit der gewöhnlichen Farbe der Chloropurpureochromsalze; in Kieselflusssäure ist es unlöslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet Platinchlorid beim Stehen

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 230.

das Platinchloriddoppelsalz der Reihe ab. Halb verdünnte Salzsäure verwandelt in der Kälte das Salz in das Chlorochlorid. Es enthält erhebliche Mengen von Chlor. Im Betracht der völligen Analogie mit dem entsprechenden Kobaltsalze begnüge ich mich zu constatiren, dass das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100° verliert, und dass es die berechnete Menge Chrom enthält.

0,4483 Grm. hinterliessen bei vorsichtigem Erhitzen und schliesslichem Glühen an der Luft 0,1085 Grm. Cr_2O_3, welche nach Abdampfen mit Flusssäure und abermaligem Glühen an der Luft 0,1087 Grm. wogen.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	16,66	16,64

Chloropurpureochromquecksilberchlorid, $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (Hg_3 Cl_8)''_2$.

Mit überschüssigem Quecksilberchlorid oder Natriumquecksilberchlorid giebt die kalt bereitete Chlorochloridlösung sofort einen reichlichen krystallinischen, schön rosafarbenen Niederschlag, aus deutlichen, langen Nadeln bestehend; unter dem Mikroskop zeigen sie sich gerade abgeschnitten, wie die des analogen Kobaltsalzes. Sowohl bei diesem, als bei allen anderen Chloropurpureochromsalzen, welche mittelst neutraler Fällungsmittel dargestellt werden, ist es wichtig, das Salz sogleich nach seiner Bildung abzufiltriren, weil die neutrale Mutterlauge, zumal am Lichte, sich schnell zu zersetzen anfängt. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und in Wasser sehr schwer löslich. Es muss im Dunkeln aufbewahrt werden, weil es am Lichte, wenn auch langsam, zersetzt wird. Schon beim Schütteln mit überschüssiger, kalter, halb verdünnter Salzsäure wird es vollständig in Quecksilberchlorid, welches gelöst wird, und sich abscheidendes Purpureochlorid zersetzt. An der Luft vorsichtig erhitzt und schliesslich geglüht, hinterlässt es die berechnete Menge Chromoxyd.

0,8819 Grm. lieferten 0,0635 Grm. Cr_2O_3.

0,6118 Grm. wurden mit halb verdünnter Salzsäure zersetzt. Das

Filtrat vom Purpureochlorid lieferte mit Schwefelwasserstoff 0,4023 Grm. HgS.

Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	4,97	4,94
6 Hg	56,76	56,69

Chloropurpureochromquecksilberbromid,

$$Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] \left\{ \begin{matrix} . \; . \; . \; . \; (Hg_3 Br_8)'' . \; . \; . \; . \\ (Hg Br_3)'_3 \quad (Br_3 Hg)'_3 \end{matrix} \right\} [10 NH_3, Cr_2] . Cl_2.$$

Wird wie das vorhergehende Salz, nur mit Anwendung von Kaliumquecksilberbromid, dargestellt. Feine Nadeln, etwas mehr violett als das Chloriddoppelsalz und etwas empfindsamer gegen das Licht. Sehr schwer in Wasser löslich und hinterlässt beim Glühen an der Luft alles Chrom als Oxyd. Bezüglich der ziemlich complicirten Formel bemerke ich: 1) dass sie vollständig den Analysen entspricht, während die Quecksilberbestimmung, wenn die Formel die einfachere, $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (Hg Br_3)'_4$, gewesen wäre, 1,4 Proc. zu hoch, die Chrombestimmung 0,4 Proc. zu niedrig ausgefallen sein sollte[1]); 2) dass die entsprechend dargestellte Kobaltverbindung[2]) analog zusammengesetzt ist; 3) dass wenn man die Verbindung aus dem Chlorochlorid und der der Formel $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (Hg Br_3)'_4$ entsprechenden Menge $K_2 Hg Br_4$ darstellt, ein Filtrat erhalten wird, welches mit Kaliumquecksilberbromid wieder einen erheblichen Niederschlag der Verbindung liefert.

0,8769 Grm. hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,0586 Grm. $Cr_2 O_3$.

0,6363 Grm. gaben 0,0427 Grm. $Cr_2 O_3$.

0,5979 Grm. lieferten, wie das vorhergehende Salz, 0,273 Grm. HgS.

Rechnung.		Gefunden.	
4 Cr	4,59	4,59	4,61
9 Hg	39,37	39,39	—

---

1) Aus den Chlor- und Brombestimmungen, welche hier indirect geschehen müssten, könnten entscheidende Resultate nicht erwartet werden, dazu weichen die Procentzahlen der zwei Formeln zu wenig von einander ab.

2) Dies. Journ. [2] 18, 226.

Chloropurpureochromquecksilberjodid.

a) $Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (Hg J_3)'_4$. — Wird auf die S. 124 angeführte Weise als sehr voluminöser, chamois gefärbter Niederschlag von feinen Nadeln erhalten. Diese Verbindung hat nicht die Tendenz wie das entsprechende Kobaltsalz, in b überzugehen. Es wird schnell mit kaltem Wasser unter Absaugen gewaschen. Es gelingt jedoch nicht, das Salz zu waschen, ohne dass eine obere dünne Schicht durch abgeschiedenes Quecksilberjodid röthlich gefärbt erscheint. Nach Trocknen neben Vitriolöl (im Dunkeln) ist daher diese Schicht zu entfernen, was sehr leicht gelingt. Bei wiederholtem Schütteln mit kaltem Wasser dissociirt es sich[1]) und färbt sich durch abgeschiedenes Quecksilberjodid scharlachroth.[2]) Mit Weingeist kann es nicht gewaschen werden, denn derselbe löst es ziemlich leicht; aus dieser Lösung scheidet halb verdünnte Salzsäure alles Chrom als Chloropurpureochlorid. — Kalte verdünnte Salzsäure zersetzt leicht und vollständig das Salz unter Abscheidung von Chloropurpureochlorid, während alles Quecksilber in Lösung geht. Aus der Lösung lässt sich aber auch nach starker Verdünnung und mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber nicht erhalten, sondern nur ein rother Niederschlag (von Quecksilbersulfojodid?). Daher wird zur Quecksilberbestimmung das Salz in wässrigem Cyankalium gelöst[3]). Lauwarme Cyankaliumlösung färbt sofort das Salz roth und löst es schnell mit rother Farbe. Aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff alles Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber, und aus dem Filtrate kann reines Chloropurpureochlorid gewonnen werden, und zwar durch Versetzen mit reichlichem festen Salmiak,

---

[1]) Vergl. über eine ähnliche Erscheinung dies. Journ. [2] **15**, 426.

[2]) In einem Präparat, wo ich, unbekannt mit diesen Verhältnissen, das Salz ohne Saugen auf dem Filtrum gewaschen hatte, und es jedes Mal bei zugesetztem Wasser aufgespritzt hatte, fand ich 31,28 Proc Quecksilber und 3,60 Proc. Chrom. Aber unter dem Mikroskop zeigten sich auch im Präparate deutliche Spuren rothen Jodquecksilbers.

[3]) Vergl. dies. Journ. [2] **18**, 225.

Filtriren, Waschen mit Weingeist, dann mit halb verdünnter Salzsäure, Auflösen in kaltem Wasser und Einfiltriren der Lösung in Salzsäure.

1,0331 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten beim Erhitzen an der Luft 0,0595 Grm. Cr_2O_3.

0,9358 Grm. (desgl.) ergaben 0,3236 Grm. HgS.

b) $Cl_2.[Cr_2, 10 NH_3].(HgJ_4)''_2$. — Wird auf die oben (S. 125) angeführte Weise, folglich dem entsprechenden Kobaltsalze ganz analog dargestellt. Prachtvoll diamantglänzende, Millimeter breite, lilarothe Blätter, welche unter dem Mikroskop hauptsächlich als rhombische Tafeln von 96° und 84° erscheinen, häufig aber unregelmässig ausgebildet, abgeschnitten und zerklüftet sind.[1]) In kaltem Wasser sehr schwer löslich, verhält es sich gegen Salzsäure und Cyankalium wie a. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und verliert neben Vitriolöl nur Spuren hygroskopischen Wassers.

1,0641 Grm. hinterliessen bei vorsichtigem Rösten 0,0931 Grm. Cr_2O_3.

Rechnung für a.		Gefunden.	Rechnung für b.		Gefunden.
2 Cr	3,93	3,95	2 Cr	5,96	6,00
4 Hg	29,96	29,81			

Chloropurpureochromnitrat, $Cl_2.[Cr_2, 10 NH_3].(NO_3)_4$.

Zur Darstellung löst man das Chlorochlorid auf dem Filter in mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser von etwa 30° und filtrirt die Lösung in sehr überschüssige, eiskalte Salpetersäure. Hierbei scheidet sich das Chloronitrat als prachtvoll carminrother, krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus Octaëdern und häufig aus Aggregaten von 4 zusammengewachsenen Octaëdern bestehend erscheint. Die Verbindung wird mit halb verdünnter Salpetersäure decantirt, bis das Decantat

[1]) Das entsprechende, ebenso glänzende, aber braune Kobaltsalz (dies. Journ. [2] 18, 228) zeigt dieselbe rhombische Tafel (gemessen: 83° bis 83,5° und 95,5° bis 96°), aber noch unregelmässiger abgeschnitten.

chlorfrei, dann mit Weingeist von 93°; doch muss man lange und unter Druck mit Weingeist waschen, um die letzte Spur freie Salpetersäure zu entfernen. Das Salz kann auf dieselbe Weise wie das Chlorid aus heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt werden. Aus dem Filtrate scheidet es sich dann aus als millimetergrosse, prachtvoll carminrothe, selten aber deutlich ausgebildete Krystalle und Krystallaggregate von 1,569 spec. Gew. bei 17,2° (das des Wassers bei 4° = 1).[1] Jedoch erleidet man hierbei einen erheblichen Verlust, indem $^3/_5$ des Salzes in der Mutterlauge verbleiben, grösstentheils als Roseosalz, was ich, wie bei dem Chlorid, nachgewiesen habe; jedoch treten hier auch eigenthümliche Verhältnisse hervor, über welche ich später berichten werde. Aus dieser Mutterlauge scheiden sich übrigens beim Zusatz von 2 bis 3 Vol. concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung nach kurzem Stehen gelbe, glänzende, centimeterlange Nadeln aus. Die entsprechende Verbindung habe ich in der Kobaltreihe erhalten als ein chlorfreies Nitrat, welches sowohl vom Roseo- als vom Nitratopurpureonitrat verschieden zu sein scheint. Von dieser Verbindung werde ich später genauer für beide Reihen berichten. — Das lufttrockne Chloronitrat ist wasserfrei und verliert bei 100° nur eine Spur hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen wird es ziem-

---

[1]) Die Molecularvolumina der Chloropurpureochromsalze sind annähernd dieselben, wie die der Chloropurpureokobaltsalze, jedoch durchgehends ein wenig grösser:

Verbindung.	Gef. spec. Gewicht.	Mittlere Temp.	Mittleres Molecularvol.	Differ.
$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . Cl_4$	1,804	18°	277,7	+ 11,5
$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . Cl_4$	1,687 1,687	15,5°	289,2	
$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . Br_4$	2,163	17°	313,9	+ 7,1
$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . Br_4$	2,074 2,076	14°	321,0	
$Cl_2 . [Co_2, 10\,NH_3] . (NO_3)_4$	1,667	16°	364,2	+ 14,4
$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . (NO_3)_4$	1,563 1,575	17°	378,6	

lich heftig, jedoch ohne Explosion zersetzt und liefert, zuerst im wohl verschlossenen Tiegel, dann an der Luft erhitzt, die berechnete Menge Chromoxyd.

0,2146 Grm. lieferten 0,0546 Grm. Cr_2O_3.

0,4415 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2152 Grm. Chlorsilber.

0,4311 Grm. (aus dem aus Ammoniumchromchlorid gebildeten Purpureochlorid dargestellt) lieferten 125 Ccm. Stickstoff, bei 19° und 760,7 Mm. feucht gemessen.

0,4078 Grm. (desgl.) lieferten 0.1980 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Cr	17,68	17,47	—
14 N	33,00	33,25	—
2 Cl	11,95	12,06	12,00

Das Salz löst sich in Wasser erheblich leichter als das Chlorid, nämlich in 71 Thln. Wasser von 17,5°.

23,65 Grm. der bei 17,2° gesättigten Lösung verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 11,05 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat, also 1 Thl. Salz löst sich in 71,1 Thln. Wasser von 17,2°.

26,00 Grm. der bei 17,9° gesättigten Lösung verbrauchten auf dieselbe Weise 12,2 Ccm. Silberlösung, also 1 Thl. löst sich in 70,8 Thln. Wasser von 17,9°.

Die kalt gesättigte Lösung wird durch 1 Vol. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,12) fast vollständig gefällt. Das so abgeschiedene Salz besteht ausschliesslich aus mikroskopischen Octaëdern. Wird die kalt gesättigte Lösung in mit $^1/_2$ Vol. Wasser versetzte concentrirte abgekühlte Salzsäure gegossen, so wird das Chloronitrat in die theoretische Menge Chlorochlorid verändert, indem letzteres Salz völlig rein und die überstehende Flüssigkeit fast vollständig farblos ist. Uebrigens zeigt die Lösung des Chloronitrats dieselben Reactionen wie das Chlorochlorid. Mit Silbernitrat wird die frisch und kalt bereitete Lösung erst beim Stehen oder Erwärmen gefällt.

Chloropurpureochrompentasulfid, $Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] . S_{10}$.

Zu der frisch und kalt gesättigten wässrigen Lösung des Chloropurpureochlorids wird Schwefelammonium (nicht

Schwefelwasserstoffammonium), in welchem eine reichliche Menge Schwefel gelöst ist, gesetzt, und dann vorsichtig Weingeist bis zur eben bleibenden Trübung. Wenn jetzt das Gemisch in einer verschlossenen, damit gefüllten Flasche im Dunkeln einige Stunden steht, so scheidet sich ein musivgoldähnlicher (oder bei schneller Abscheidung fast ziegelrother) Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln von 67° bis 68° oder als kleine, anscheinend monokline Pyramiden erscheint. Der Niederschlag wird mit Weingeist, in welchem er unlöslich ist, gewaschen und neben Vitriolöl (im Dunkeln) getrocknet. Die getrocknete Verbindung riecht stets nach Schwefelwasserstoff, leidet aber auch bei mehrwöchentlichem Stehen (im Dunkeln) neben Vitriolöl keine sichtbare Veränderung. Schon bei 100° verliert sie unter stärkerem Geruch nach Schwefelwasserstoff und Schwefel immer mehr an Gewicht. Die Analyse zeigt, dass das neben Vitriolöl getrocknete und dabei nicht verwitternde Salz wasserfrei ist. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in warmem mit orangegelber Farbe leichter löslich. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt das Salz Schwefelwasserstoff und scheidet einen hellrothen Niederschlag ab, welcher, mit halb verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist gewaschen, beim Behandeln mit kaltem Wasser eine Lösung von Chloropurpureochromchlorid liefert (durch Salzsäure, Platinchlorid und Kieselflusssäure als solches nachgewiesen). Indessen war hier die Möglichkeit vorhanden, dass das Purpureochlorid durch die Einwirkung der Salzsäure auf ursprünglich vorhandenes Roseochlorid gebildet sein könnte. Ich habe daher das Polysulfid durch Essigsäure zersetzt, wodurch sich Schwefel als Schwefelmilch abscheidet und Schwefelwasserstoff entwickelt, und im essigsauren Filtrate das Purpureochrom durch Platinchlorid und Kieselflusssäure nachgewiesen. Das Chlorofluorsilicat tritt hier als der gewöhnliche glänzende Niederschlag auf, doch erscheint dasselbe unter dem Mikroskop fast ausschliesslich als rectanguläre Tafeln (vergl. S. 130), bisweilen sind jedoch die Ecken abgeschnitten und zeigen dann die gewöhnlichen Winkel.

0,2019 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten bei vorsichtigem Erhitzen, wobei sich reichlich Schwefel- und Salmiakdämpfe entwickelten, schliesslich beim heftigen Erhitzen an der Luft 0,0463 Grm. Cr_2O_3.

0,3787 Grm. (desgl.) wurden mit 7 Grm. Soda und 3,5 Grm. Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und nach Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber abgeschieden. Aus dem Filtrate wurde das Silber durch schwache Salzsäure gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit, wiederholt mit sehr überschüssiger Salzsäure verdampft, diente zur Schwefelbestimmung. Erhalten wurden 0,1616 Grm. AgCl und 1,305 Grm. $BaSO_4$.

0,2643 Grm. (desgl.) lieferten 0,062 Grm. Cr_2O_3.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Cr	15,77	15,74	15,86
2 Cl	10,66	10,56	—
10 S	48,05	47,33 [1])	—

Chloropurpureochromdithionat,
$Cl_2.[Cr_2, 10NH_3].(S_2O_6)_2$.

Die kalt bereitete Lösung des Chlorochlorids oder des Chloronitrats liefert mit unterschwefelsaurem Natron bei kurzem Stehen prächtig carminrothe, oftmals centimeterlange Nadeln, welche unter dem Mikroskop gewöhnlich 4- oder 6seitig und gerade abgeschnitten erscheinen. Die Fällung ist bei überschüssigem unterschwefelsauren Natron eine fast vollständige. Das Salz muss sofort nach seiner Bildung abfiltrirt werden (vergl. S. 131). Es ist wasserfrei. In kaltem Wasser ist das einmal abgeschiedene Salz äusserst schwer löslich, weit leichter in warmem. Aus der warmen Lösung scheidet es sich bei langsamem Erkalten in anscheinend schief abgeschnittenen Prismen ab (wahrscheinlich durch Hervorherrschen von zwei Pyramidenflächen, denn die Krystallform ist sicherlich rhombisch). Die Mutterlauge des aus der warmen Lösung abgeschiedenen Salzes ist gelbroth und enthält Roseosalz.

[1]) Dass die Schwefelbestimmung zu niedrig ausgefallen ist, kann in der angewandten Oxydationsweise seinen Grund haben; wahrscheinlich jedoch darin, dass die Verbindung beim Stehen fortwährend Spuren von Schwefel verliert. Indessen lässt die Analyse keinen Zweifel über die Zusammensetzung des Salzes.

0,2545 Grm. hinterliessen beim Glühen, schliesslich vor dem Gebläse, 0,0585 Grm. Cr_2O_3.

0,4339 Grm. lieferten, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,1879 Grm. Ag Cl.

0,3303 Grm. gaben, nach Erhitzen mit unterchlorigsaurem Natron (vergl. S. 123), wobei alles Chrom zu Chromsäure, aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, und nachherigem wiederholten Erhitzen mit Salzsäure u. s. w., 0,4681 Grm. $BaSO_4$.

Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	15,77	15,78
2 Cl	10,66	10,72
4 SO_3	48,05	48,66

Chloropurpureochromsulfat.

a. Normales. $Cl_2 . [Cr_2, 10NH_3] . (SO_4)_2, 4H_2O$. — Wird Chloropurpureochromchlorid mit frisch gefälltem Silbercarbonat und kaltem Wasser behandelt, so erhält man ein tief carminrothes Filtrat, welches Chloropurpureochromcarbonat enthält. Die alkalisch reagirende Lösung enthält Chlorsilber gelöst, welches sich bei ganz schwachem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Stehenlassen abscheidet. Es ist hierbei wichtig, dass die Lösung nicht zu concentrirt ist (auf 5 Grm. Chlorid können passend etwa 150 Ccm. Flüssigkeit genommen werden), weil sich sonst gleichzeitig mit dem Chlorsilber auch Chlorosulfat abscheidet Versetzt man das Filtrat von dem Chlorsilber vorsichtig mit Weingeist, jedoch nur so weit, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, so wird beim Umrühren und Stehenlassen das Chlorosulfat in prächtig carminrothen, mehrere Millimeter langen Prismen abgeschieden, welche sich unter dem Mikroskop häufig von einem makrodiagonalen Doma begrenzt zeigen. Das Salz wird mit einem Gemenge von 1 Vol. Weingeist von 90° Tr. und 3 Vol. Wasser gewaschen. Es kann, ohne Wasser zu verlieren, an der Luft getrocknet werden[1]); alles Wasser entweicht aber neben Vitriolöl oder

[1]) Bei mehrmonatlichem Stehen in einem verschlossenen Glase fangen die Krystalle jedoch an matt zu werden. Wie ich früher (dies. Journ. [2] 18, 213) gezeigt habe, verwittert das entsprechende Kobaltsalz äusserst leicht.

bei 100°. In kaltem Wasser löst sich das Salz, für ein Chloropurpureochromsalz, ziemlich leicht, in warmem viel leichter. Die kalt bereitete Lösung wird durch Silbernitrat erst beim Erwärmen oder längerem Stehen gefällt; durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure dagegen fast vollständig unter Abscheidung des charakteristischen Chlorofluorsilicats, das hier fast ausschliesslich in reinen Rhomben auftritt.

0,425 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,0494 Grm. Wasser und hinterliessen beim Glühen an der Luft, schliesslich vor dem Gebläse, 0,107 Grm. Chromoxyd.

0,4194 Grm. (desgl.) wogen nach dem Trocknen neben Vitriolöl 0,3707 Grm., nach dem Trocknen bei 100° 0,3700 Grm. Nach Kochen mit Natron wurde das Filtrat auf 300 Ccm. verdünnt, wovon 200 Ccm. 0,1313 Grm. Ag Cl, die übrigen 100 Ccm. 0,1075 Grm. Ba SO_4 lieferten.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Cr	17,21	17,28	—
2 Cl	11,64	11,62	—
4 H_2O	11,80	11,60	11,66
2 SO_3	26,23	26,30	—

Wird die Mutterlauge von normalem Chlorosulfat mit mehr Weingeist versetzt, so kann sich noch ein wenig desselben Salzes absetzen, das Filtrat hiervon aber, welches noch stark gefärbt ist, erfordert fast 1/2 Vol. Weingeist, um sich bleibend zu trüben. Beim Stehen scheidet sich dann auf dem Boden des Gefässes ein dunkelcarmoisinrothes, fast schwarzes Oel, wahrscheinlich von einem Roseosulfat, ab; bekanntlich setzt sich auch Roseokobaltsulfat bisweilen in dieser Form ab. Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und Waschen des Oels mit Weingeist ist dasselbe in Wasser sehr leicht mit carmoisinrother Farbe löslich. Diese Lösung wird durch Platinchlorid oder Natriumquecksilberchlorid nicht gefällt; ich werde aber bei einer anderen Gelegenheit über sein in mehreren Beziehungen eigenthümliches Verhalten näher berichten und hebe hier nur hervor, dass es beim Kochen mit concentrirter Salzsäure fast alles Chrom in Form von Chloropurpureochlorid abscheidet, so dass der Theil des letzteren Salzes, welcher bei obigem Verfahren nicht als Chlorosulfat erhalten wird, hier grösstentheils wieder gewonnen werden kann.

b. Saures:

$$Cl_2 . [Cr_2, 10\,NH_3] \overset{\ldots\ldots SO_4 \ldots\ldots}{(SO_4H)_3 \quad (HSO_4)_3} [10\,NH_3, Cr_2] . Cl_2.$$

Auch dieses complicirte Salz bildet sich wie in der Kobalt-, so auch in der Chlororeihe. Reibt man 5 Grm. Chloropurpureochromchlorid mit 15 Grm. concentrirter Schwefelsäure zusammen, so entsteht unter massenhafter Chlorwasserstoffentwicklung eine schön carminrothe Masse von Salbenconsistenz, welche, nachdem die Clorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, mit 25 Ccm. kalten Wassers behandelt wird. Das freiwillig ablaufende, tief carminrothe Filtrat scheidet beim Stehen blanke Nadeln ab, welche nach sorgfältigem Pressen zwischen Papier nur Spuren Wasser neben Vitriolöl oder bei 100° verlieren und unter (1) analysirt sind. Der Rückstand auf dem Filter wird mit 25 Ccm. Wasser von 30° bis 35° behandelt, wobei sich Alles löst, und diese Lösung liefert nach 24stündigem Stehen in der Kälte (bei etwa 0°) eine weit reichlichere Krystallisation desselben Salzes in fast centimeterlangen und millimeterdicken Prismen. Nach Abgiessen der Mutterlauge werden diese wie oben gepresst. Denn obwohl sie gross genug sind, um auf die beim Kobaltsalze beschriebene Weise[1]) mit Weingeist gespült zu werden, so lässt sich dies Verfahren hier kaum anwenden, denn die Krystalle werden nach dieser Behandlung beim Trocknen an der Luft, wenn auch nur oberflächlich, matt (vgl. das Kobaltsalz). Das sorgfältig gepresste Salz verliert nur 0,3 Proc. bei 100°. Die Analysen (2) und (3) beziehen sich auf so gewonnenes Salz. — Die beiden Mutterlaugen werden gemischt, mit 1 Vol. Wasser versetzt, mit Weingeist gefällt und der Niederschlag mit Weingeist gewaschen. Derselbe besteht hauptsächlich aus normalem Chlorosulfat, mit etwas saurem gemengt. Es löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser, und aus der Lösung wird durch halb verdünnte Salzsäure fast jede Spur Chrom als Chloropurpureochlorid abgeschieden und so der Theil des letzteren Salzes, welcher nicht als saures Chlorosulfat erhalten wird, wieder gewonnen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 210 u. 211.

— Das saure Chlorosulfat wird beim Erhitzen über 100° zuerst violett, dann scheint jeder Krystall für sich in halb geschmolzenen Zustande überzugehen und mit den umliegenden zusammen zu sintern. Erst in starker Glühhitze, schliesslich vor dem Gebläse, geht alle Schwefelsäure fort, und es bleibt die berechnete Menge Chromoxyd als eine grüne, voluminöse Masse von grossen Körnern, welche den halb geschmolzenen Krystallen an Form und Grösse entsprechen. Das gepulverte Salz löst sich verhältnissmässig leicht in kaltem Wasser. Die Lösung wird durch halb verdünnte Salzsäure sehr vollständig gefällt, fast vollständig durch Kieselflusssäure und Platinchlorid in der gewöhnlichen Form der damit erzeugten Doppelsalze. Sie reagirt sauer und treibt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Die wässrige Lösung, so wie die des Chlorids in verdünnter Schwefelsäure liefert mit Jod in Jodkalium nach einigem Stehen metallglänzend grünliche, rectanguläre Tafeln, welche mit braungelber Farbe durchsichtig sind und sehr kräftig polarisiren: || der langen Seite hellbraungelb, + sehr dunkel olivengrünlichbraun. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier ein Perjodidsulfat, dem Kobaltsalze[1]) entsprechend, vorliegt. Auch mit (nicht zu viel) einer Lösung von Brom in Bromkalium entsteht, wie beim Kobaltsalze[2]), ein krystallinischer, fast zinnoberrother, aber sehr wenig stabiler Niederschlag von mikroskopischen rechtwinkeligen Tafeln.

1) 0,4033 Grm. (bei 100° getrocknet) wurden mit Natron gekocht, das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine lieferte 0,0871 Grm. Chlorsilber, der andere 0,2388 Grm. Bariumsulfat.

2) 0,3688 Grm. (desgl.) hinterliessen bei heftigem Glühen 0,0824 Grm. Chromoxyd.

3) 0,4372 Grm. (desgl.), wie (1) behandelt, lieferten 0,0926 Grm. Chromoxyd und 0,2585 Grm. Bariumsulfat.

Rechnung.		Gefunden.	
4 Cl	10,37	10,60	10,48
4 Cr	15,33	—	15,40
7 SO_3	40,88	40,32	40,60

1) Dies. Journ. [2] **15**, 419.

2) Daselbst [2] **19**, 64.

Chloropurpureochromchromat,
$Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (Cr O_4)_2$.

Aus der kalt bereiteten Lösung des Chlorochlorids oder noch besser des Chloronitrats scheidet sich auf Zusatz von chromsaurem Kali beim Umrühren sehr bald dieses Salz als ziegelbrauner, krystallinisch körniger Niederschlag ab. Derselbe ist nicht ganz so schwer löslich, wie das entsprechende Kobaltsalz, und zeigt daher unter dem Mikroskop etwas deutlichere Krystalle, nämlich kleine rhombische Tafeln, gewöhnlich nicht sehr scharf ausgebildet und parallel den vier Seiten des Rhombus gestreift. Das Salz muss sofort abfiltrirt (vergl. S. 131) und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Es ist wasserfrei und hinterlässt beim Glühen die berechnete Menge Chromoxyd. Jedoch geschieht die Zersetzung unter einer Feuererscheinung, welche indessen nicht sehr heftig ist, und bei hinlänglicher Vorsicht keinen Verlust veranlasst.

0,2545 Grm. lieferten beim Glühen 0,1346 Grm. $Cr_2 O_3$.

0,3843 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1916 Grm. Ag Cl.

	Rechnung.	Gefunden.
4 Cr	36,27	36,20
2 Cl	12,26	12,33

Chloropurpureochromoxalat,
$Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . (C_2 O_4)_2$.

Aus der kalt bereiteten Auflösung des Chlorochlorids scheidet oxalsaures Ammoniak beim Stehen (im Dunkeln) und besonders beim Umrühren fast alles Chrom als Chloropurpureooxalat aus. Das Salz bildet fast ausschliesslich rechtwinkelige Prismen von der Farbennüance des Chlorochlorids, und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In lufttrocknem Zustande wasserfrei.

0,2430 Grm. hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,0718 Grm. $Cr_2 O_3$.

	Rechnung.	Gefunden.
Cr_2	20,11	20,27

Chloropurpureochromferrocyanid,
$Cl_2 . [Cr_2, 10 NH_3] . Fe Cy_6, 4 H_2O$.

Die kalt bereitete Auflösung des Chlorochlorids wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt; bei vorsichtigem Zusatz von Weingeist wird dagegen beim Stehen das Ferrocyanid erhalten, aber da Ferrocyankalium selbst so leicht durch Weingeist gefällt wird, habe ich vorgezogen, zur Darstellung Ferrocyanwasserstoffsäure in Ueberschuss zu verwenden und Weingeist hinzuzufügen, so lange der erzeugte Niederschlag sich beim Umrühren noch leicht auflöst. Sobald sich die Krystalle abgeschieden haben, giesst man zweckmässig die überstehende Flüssigkeit ab, weil sie sich sehr bald zu zersetzen anfängt und dabei trübt. Doch kann sie zur weiteren Krystallisation 24 Stunden im Dunkeln hingestellt werden; sie erscheint dann zwar etwas trübe, die abgeschiedenen Krystalle werden aber leicht rein erhalten durch wiederholtes Decantiren mit einem Gemenge von gleichen Volumen Wasser und Weingeist von 93°, mit welchem das Salz unverändert gewaschen werden kann. Die Krystalle sind gelbroth, fast von der Nüance der Roseokobaltsalze, und schön glänzend, aber fast immer sehr schlecht ausgebildet. Unter dem Mikroskop erscheinen sie gezahnt und spiessig und erinnern auffällig an die Form der Spiess- und Pfeilspitzen des Steinalters. — Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl. Bei 100° verliert es dagegen alles Wasser und wird dabei schön und rein dunkelbraun, aber behält den Glanz. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwierig. Wird es mit Kieselflusssäure übergossen, so verändert es sich sehr bald in das Chlorofluorsilicat, dessen Winkel ich auch hier sehr nahe bei 74° und 106° fand. Mit verdünnter Eisenchloridlösung bildet sich sofort Berlinerblau. Hiermit ist das Salz qualitativ als ein Ferrocyanid von Chloropurpureochrom bestimmt.

0,3552 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,0408 Grm. und hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,1312 Grm. Chrom- und Eisenoxyd, welches, mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, beim Behandeln mit Wasser ein in Salzsänre leicht lösliches Eisen-

oxyd(hydrat?) zurückliess, das nach Fällen mit Ammoniak u. s. w. 0,0491 Grm. Fe_2O_3 lieferte.

0,2509 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) verloren bei 100° 0,0285 Grm. Wasser und gaben beim Glühen 0,0923 Grm. Chrom- und Eisenoxyd und hierin, wie oben, 0,0342 Grm. Fe_2O_3.

0,4215 Grm. (2. Präparat, lufttrocken) wurden mit Salpeter und Soda geschmolzen und lieferten 0,1942 Grm. AgCl und, wie oben, 0,0570 Grm. Fe_2O_3.

0,3721 Grm. (desgl.) lieferten, wie oben, 0,1686 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.			
$Cr_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3$	36,98	36,93	36,79	—	—
Fe	8,89	9,67	9,54	9,21	—
2 Cl	11,27	—	—	11,41	11,21
$4H_2O$	11,48	11,49	11,36	—	—

Dass die Eisenbestimmungen zu hoch ausgefallen sind, hat sicherlich darin seinen Grund, dass das angewandte geglühte kohlensaure Natron, worauf ich zu spät aufmerksam wurde, eine Spur Thonerde enthielt.

Durch die hier beschriebene Reihe Verbindungen (mit Ausnahme des Pentasulfids und des Ferrocyanids, welche ich schon oben, S. 136 u. 144, besprochen habe) ist eine Analogie zwischen Chrom und Kobalt nachgewiesen, wie sie kaum grösser zwischen irgend zwei Metallen bekannt ist, eine Analogie, welche nach den sonst bekannten Verbindungen dieser Elemente kaum zu erwarten war.

Indem ich diese erste Abtheilung meiner Untersuchungen über die Chromammoniakverbindungen schliesse, kann ich nicht umhin, Hrn. Cand. O. Christensen für den Eifer und die Bereitwilligkeit zu danken, womit er mir bei der, besonders anfangs, mühsamen Darstellung des Rohmaterials behülflich war.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juni 1879.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau;

von

Professor **V. von Richter.**

1. Ueber die Constitution der Desoxalsäure;

von **Joseph Klein.**

Im Jahre 1861 erhielt Löwig durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther eine krystallinische Substanz, $C_{11} H_{18} O_8$, welche er als Triäthyläther der dreibasischen Desoxalsäure, $C_5 H_6 O_8$, erkannte.[1]) Es war das der erste, isolirt gebliebene Fall des directen synthetischen Aufbaues einer höheren organischen Säure durch Reduction von Oxalsäure. Durch Verseifen des Aethers mit Kalilauge erhielt er, unter Abspaltung von Alkohol, ein Kalisalz, aus welchem durch Fällen mit Bleinitrat das Bleisalz und dann mittelst Schwefelwasserstoff die freie Desoxalsäure gewonnen wurde; dieselbe besass, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_5 H_6 O_8$. Aus der freien Säure wurde durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat das Kaliumsalz und dann durch Fällung mit Metallsalzen das Calcium-, Barium-, Blei- und Silbersalz dargestellt. Diese Salze hatten, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

$$3\,KO \,.\, C_{10} H_3 O_{13} = C_5 H_3 K_3 O_8$$
$$3\,CaO \,.\, C_{10} H_3 O_{13} + 2\,aq = (C_5 H_3 O_8)_2 Ca_3 + H_2O$$
$$3\,PbO \,.\, C_{10} H_3 O_{13} + aq = (C_5 H_3 O_8)_2 Pb_3 + {}^1/_2\, H_2O$$
$$3\,BaO \,.\, C_{10} H_3 O_8 = (C_5 H_3 O_8)_2 Ba_3$$
$$3\,AgO \,.\, C_{10} H_3 O_8 = C_5 H_3 Ag_3 O_8.$$

Durch directe Zerlegung der Desoxalsäure mit Barytwasser erhielt Löwig ein Bariumsalz, welches sich mit dem aus der freien Säure dargestellten identisch erwies. Ferner fand Löwig, dass die Desoxalsäure durch Erhitzen ihres Aethers mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° in Trauben-

1) Dies. Journ. 83, 139, und 84, 1.

säure und Kohlensäure gespaltet wird; er fasst daher die Desoxalsäure als Traubencarbonsäure auf.

Diesen durch zahlreiche, völlig übereinstimmende Analysen belegten Angaben von Löwig trat 1870 H. Brunner entgegen, der durchaus abweichende Resultate anführt.[1]) Nach Brunner besitzt der aus Oxalsäureäther durch Natriumamalgam entstehende Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_9 = C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$. Durch Kochen desselben mit Barytwasser erhält er das Bariumsalz, $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$, aus welchem durch Ammoniumcarbonat das Ammoniumsalz $C_6H_5(NH_4)_3O_9 + H_2O$ gewonnen wurde; letzteres soll mit Bleizucker und Silbernitrat die Salze

$$C_6H_4Pb_2O_9 + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_4Ag_4O_9 + H_2O$$

geben! Hierbei fehlen alle Angaben, wie die Salze getrocknet waren, sowie überhaupt alle analytischen Daten. Die in diesen Salzen enthaltene Säure $C_6H_8O_9$ fasst Brunner als eine dreibasische Dioxysäure auf und stellt für sie eine aller Analogien entbehrende Structurformel auf; zugleich lässt er sie aber auch als eine Trioxytricarbonsäure gelten (a. a. O. S. 978). Er erklärt ihre Bildung durch eine Condensation der zuerst durch Reduction der Oxalsäure entstandenen Glyoxylsäure, nach der schematischen Gleichung:

$$3C_2H_2O_3 + H_2 = C_6H_8O_9.$$

Es gelang ihm nicht, die freie Säure $C_6H_8O_9$ darzustellen, da sie beim Eindampfen ihrer Lösung in Traubensäure und Glyoxylsäure zerfallen soll:

$$C_6H_8O_9 = C_4H_6O_6 + C_2H_2O_3.$$

Eine Erklärung seiner, von denen Löwig's, durchaus abweichenden Resultate findet Brunner bei der Darstellung eines sauren Kaliumsalzes. Danach soll die angeblich primär gebildete und in dem Aether enthaltene Säure $C_6H_8O_9$ beim Verseifen des Aethers mit Kalilauge, wie dies Löwig ausführte, in die Säure $C_5H_6O_8$ und in Essigsäure gespalten werden:

$$2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2.$$

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 3, 974.

Diese Spaltung sei Löwig entgangen und habe er die Salze nicht der ursprünglichen Säure $C_6 H_8 O_9$, sondern der Säure $C_5 H_6 O_8$ untersucht. Eine Stütze für diese Ansicht findet Brunner darin, dass er die Säure $C_5 H_6 O_8$ durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure nicht in Traubensäure überführen konnte; nur durch Spaltung des primären Desoxaläthers könne, wie es Löwig ausgeführt, Traubensäure erhalten werden.

Diese durchaus widersprechenden Angaben liessen eine erneuerte Untersuchung der Desoxalsäure wünschenswerth erscheinen.

Die nachfolgenden Untersuchungen waren schon seit mehreren Monaten abgeschlossen, als vor Kurzem eine zweite Abhandlung von Brunner erschien.[1]) In derselben hält er seine früheren Angaben im Wesentlichen aufrecht, behauptet die Existenz der Säure $C_6 H_8 O_9$ und giebt ihr dieselbe Structurformel. Er scheint aber gefunden zu haben, dass die Säure $C_5 H_6 O_8$, entgegen seiner ersten Angabe, doch in Traubensäure und CO_2 spaltbar sei.

Darstellung des Desoxalsäureäthers. Dieselbe geschah genau nach dem von Löwig angegebenen Verfahren. Der Oxalsäurediäthyläther wurde nach der vorzüglichen Methode von Wislicenus gewonnen und siedete bei 185°. Das Natriumamalgam wurde durch Eintragen von 30 Thln. Natrium in 1000 Thle. Quecksilber dargestellt. Gleiche Volume des breiigen Amalgams und des Oxalsäureäthers wurden in hohen Stöpselcylindern geschüttelt, bis eine gleichmässige Zertheilung der Masse bewirkt, und die Einwirkung beendet ist. Jede Temperaturerhöhung muss durch wiederholtes Abkühlen der Cylinder möglichst vermieden werden, da sonst Bräunung eintritt und die Ausbeute eine geringere wird. Das breiige Product wird dann mit Aether ausgeschüttelt, und die gelb bis bräunlich gefärbte ätherische Lösung mit wenig Wasser versetzt und stark geschüttelt, bis sie völlig farblos geworden. Die klare Lösung wird von

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 5.

der durch das Wasser abgeschiedenen schmierigen Masse getrennt, im Wasserbade abdestillirt und der Krystallisation überlassen; die Krystalle vom flüssig bleibenden Theil (isomerer Desoxalsäureäther) getrennt, zwischen Papier abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt.

Der so gewonnene krystallinische Desoxalsäureäther besass alle von Löwig angegebenen Eigenschaften und schmolz bei 85°. Nach Hrn. Dr. Schumacher, welcher die krystallographische Untersuchung übernommen, sind die Krystalle triklin mit den Axenneigungen:

$$\alpha = 84^0\,27'$$
$$\beta = 90^0\,32'\,24''$$
$$\gamma = 90^0\;\;5'\,48''$$

und dem Axenverhältniss $\breve{a}:\bar{b}:\dot{c} = 0{,}421660:1:0{,}757002$.

Die ausführliche krystallographische und optische Untersuchung des Desoxalsäureäthers, wie auch der aus ihm entstehenden Traubensäure, welche interessante Verhältnisse darbietet, wird Hr. Dr. Schumacher demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie veröffentlichen.

Die Zusammensetzung des Desoxalsäureäthers ist nach Löwig

$C_{11}H_{18}O_8$ mit 47,48 % C und 6,47 % H,

nach Brunner

$C_{12}H_{20}O_9$ mit 46,75 % C und 6,49 % H.

In fünf sehr nahe übereinstimmenden Analysen fand Löwig im Durchschnitt 47,36 % C und 6,7 % H. Da bei dem geringen Procentunterschiede zwischen beiden Formeln wiederholte Analysen keine sichere Entscheidung geben konnten, so war es geboten, andere Derivate mit grösseren Procentdifferenzen zu untersuchen und womöglich die freie Säure unter Bedingungen darzustellen, bei denen die Annahme einer Zersetzung ausgeschlossen war.

Salze der Desoxalsäure. Löwig stellte die Salze der Desoxalsäure meist aus der freien Säure dar, welche er durch Zersetzen des Aethers mit Kalilauge gewann. Nach Brunner soll hierbei die Säure $C_6H_8O_9$ in die Säure $C_5H_6O_8$ zerlegt werden (l. c.); dagegen will Brunner durch

Kochen des Aethers mit Barytwasser das Salz $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$ erhalten haben. Es wurde daher das Barium- und Calciumsalz in derselben Weise darstellt.

Zur Darstellung des **Bariumsalzes** wurde zu der wässrigen Lösung des Desoxalsäureäthers (je 5 Grm.) allmählich Barytwasser unter Erwärmen zugefügt. Anfangs tritt keine Fällung ein, obgleich sehr bald Alkoholgeruch wahrnehmbar wird; später entstand ein weisser voluminöser Niederschlag. Als die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirte, wurde sie einige Minuten zum Kochen erhitzt und dann, um Bariumhydrat und Bariumcarbonat zu binden, mit sehr verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Der Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat durch Schwefelsäure keine Trübung mehr entstand, stellt getrocknet ein weisses amorphes Pulver dar, das in Wasser ganz unlöslich ist. Zur Analyse wurde dasselbe bei 110° getrocknet und der Bariumgehalt durch Glühen des Salzes im Platintiegel, Befeuchten mit Ammoniumcarbonat etc. bestimmt:

1) 0,9920 Grm. gaben 0,7345 Grm. $BaCO_3$ = 57,47 % BaO.
2) 0,9925 „ „ 0,7323 „ „ = 57,3 „ „
3) 0,9860 „ „ 0,7280 „ „ = 57,32 „ „

Die Formel $(C_5H_3O_8)_2Ba_3$ verlangt 57,72 % BaO.
„ „ $C_6H_4Ba_2O_9$ „ 62,19 „ „

Demnach bestätigen die Analysen die von **Löwig** angegebene Zusammensetzung. Nimmt man aber an, dass das bei 110° getrocknete Bariumsalz (auf 120° erhitzt, erleidet es keine Veränderung) noch Krystallwasser enthält, so wäre die von **Brunner** gegebene Formel $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$ mit 56,04 % BaO allenfalls noch zu berücksichtigen. Es war daher noch ein weiterer Beweis zu bringen, und wurde dazu die Einwirkung von Baryt auf Desoxalsäureäther quantitativ untersucht.

5 Grm. des ganz reinen und zerrieben über Schwefelsäure getrockneten Aethers wurden mit titrirter Barytwasserlösung, von der 1 Ccm. 0,0369 Grm. $Ba(OH)_2$ enthielt, zerlegt. Nach Zusatz von 130 Ccm. zeigte die Flüssigkeit deutlich alkalische Reaction; um vollständiger Umsetzung gewiss zu sein, wurden jedoch noch 20 Ccm. zugefügt und

erst dann mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Der Niederschlag wurde auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, völlig ausgewaschen und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es ergaben sich 7,138 Grm. des Bariumsalzes. Den Formeln $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ und $(C_5H_3O_8)_2Ba_3$ entsprechend sind zur Zersetzung des Desoxalsäureäthers 125 Ccm. der Barytlösung nöthig, und mussten 7,131 Grm. des Bariumsalzes resultiren; während zur Ueberführung von 5 Grm. des Körpers $C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$ in $C_6H_4Ba_2O_9$ (nach Brunner) 150 Ccm. des angewandten Barytwassers erforderlich gewesen wären und vom Salz $C_6H_4Ba_2O_9$ 8,02 Grm., vom Salz $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$ aber 8,8 Grm. hätten resultiren müssen.

Dieser quantitative Versuch entscheidet somit definitiv über die Zusammensetzung des Bariumsalzes und des Desoxalsäureäthers. Es wurde sodann noch der Wassergehalt des lufttrocknen Bariumsalzes bestimmt. 2,5265 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 110° 0,1200 Grm. Wasser = 4,74 % H_2O; der Formel $(C_5H_3O_8)_2Ba_3 + 2H_2O$ entsprechen 4,3 % Wasser.

Das Calciumsalz wurde in gleicher Weise wie das Bariumsalz durch Zersetzen von Desoxalsäureäther mit Kalkwasser dargestellt und als ein weisses, amorphes Pulver erhalten. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

1) 0,4055 Grm. gaben 0,2455 Grm. $CaCO_3$ = 33,75 % CaO.
2) 0,4137 „ „ 0,2500 „ „ = 33,62 „ „

Die Formel $(C_5H_3O_8)_2Ca_3$ verlangt 33,46 % CaO. Löwig fand in dem bei 100° getrockneten Calciumsalz noch 1 Mol. Wasser.

Die Untersuchung des Barium- und Calciumsalzes widerlegt mithin vollständig die Annahme, dass durch Verseifen des Desoxalsäureäthers mit Kalilauge eine Zersetzung der primitiven Säure erfolgt; beide Salze sind mit dem von Löwig aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit Chlorcalcium und Chlorbarium erhaltenen identisch.

Freie Desoxalsäure. Obgleich die gefundenen Thatsachen die Annahme einer Zersetzung der primitiven Säure

nicht zulassen, so erschien es immerhin erwünscht, um den Kreis der Beweise zu schliessen, die Säure direct aus dem Bariumsalz darzustellen. Diese Darstellung bot anfangs Schwierigkeiten dar, die viel Material kosteten, da die geringste Menge Schwefelsäure oder basischen Salzes eine Zersetzung der Säure beim Eindampfen ihrer Lösung bewirkt. Es empfahl sich folgendes Verfahren. Das ganz reine, bei 110° getrocknete Bariumsalz wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann noch einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, um in Lösung gehendes saures Salz zu zerlegen, und dann mit einigen Tropfen Barytwasser ausgefällt, bis die von Bariumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit weder von Bariumchlorid, noch Schwefelsäure getrübt wird. Die von Bariumsulfat abfiltrirte Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei ist es nöthig, die Temperatur nicht über 45° steigen zu lassen, da sonst eine Zersetzung eintritt; angezeigt durch aufsteigende Gasbläschen. Der zur Syrupconsistenz eingedunstete Rückstand wird im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Hat man zu weit eingedunstet, so krystallisirt die Säure auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht aus; stellt man die Schale an die Luft, so wird die Masse sehr bald krystallinisch, zerfliesst aber wieder nach einiger Zeit. Es zeigt dieses Verhalten, dass die Säure im festen Zustande Krystallwasser enthält. Dieselbe wurde so als eine feste, krystallinische Masse, ohne alle Mutterlauge erhalten; zerrieben bildet sie ein weisses Pulver. Sie ist sehr hygroskopisch und zerfliesst schnell an der Luft. Zur Analyse wurde die längere Zeit über Schwefelsäure gelegene, gepulverte Substanz angewandt, und ihrer Hygroskopicität wegen in geschlossenen Gefässen gewogen; das Mischen der Substanz mit Kupferoxyd geschah in der Verbrennungsröhre.

0,4600 Grm. Säure gaben 0,4705 Grm. CO_2 = 27,9 % C und
0,1625 „ H_2O = 3,92 % H.

0,6647 Grm. Säure gaben 0,6880 „ CO_2 = 28,21 „ C und
0,2330 „ H_2O = 3,89 „ H.

3) 0,4878 Grm. Säure gaben 0,5040 „ CO_2 = 28,17 „ C und
0,1720 „ „ = 3,91 „ C.

Die Formel $C_5H_6O_8$ erfordert 30,93 % C und 3,09 % H.
„ „ $C_5H_6O_8 + H_2O$ erfordert 28,30 % C und 3,77 % H.
„ „ $C_6H_8O_9$ erfordert 32,14 % C und 3,57 % H.

Demnach besitzt die über Schwefelsäure getrocknete Desoxalsäure die Zusammensetzung $C_5H_6O_8 + H_2O$ und enthält 1 Mol. Krystallwasser, was auch aus dem oben erwähnten Verhalten der Säure hervorgeht. Trotz vielfacher Versuche mit Säuren wiederholter Darstellungen gelang es nicht, die Säure vom Krystallwasser zu befreien. Schon bei 60° tritt nach einiger Zeit Bräunung unter Erweichen der Substanz ein; bei höherer Temperatur findet stets unter starkem Aufblähen Zersetzung statt. Löwig giebt an, dass seine Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ bei 100° getrocknet werden kann. Das abweichende Ergebniss erklärt sich vielleicht daraus, dass Löwig die Säure aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff gewann, während bei der Darstellung der Säure aus dem Bariumsalz immerhin Spuren von Schwefelsäure die leichtere Zersetzbarkeit verursachen konnten. Nach Brunner wird die aus dem Bariumsalz abgeschiedene Säure schon beim Eindampfen der Lösung zersetzt.

Um den evidenten Beweis zu liefern, dass die Säure beim Eindunsten (bei 40°) keine Zersetzung erleidet, wurde aus der krystallisirten Säure das Bariumsalz mittelst Barytwasser etc. regenerirt und dasselbe identisch mit dem aus dem Desoxalsäureäther erhaltenen gefunden. Bei der Analyse des bei 110° getrockneten Salzes gaben:

0,8665 Grm. 0,6400 Grm. $BaCO_3$ = 57,35 % BaO,
0,5265 „ 0,3888 „ „ = 57,30 „ „
entsprechend der Formel $(C_5H_3O_8)_2Ba_3$, mit 57,72 % BaO.

Constitution der Desoxalsäure. Nachdem der Desoxalsäureäther als $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ und die freie Säure als Tricarbonsäure erkannt war, war noch die Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen festzustellen. Es wurde dazu die Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Salpeterschwefelsäure und Aethyljodid untersucht.

Einwirkung von Acetylchlorid. 1 Mol. des Aethers (5 Grm.) wurden mit etwas mehr als 2 Mol. Acetylchlorid

($2^1/_2$ Grm.) in offenen Kölbchen im Wasserbade erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäure beendet war. Durch Waschen des Productes mit Wasser und Natriumcarbonat wurde ein in der Kälte dickflüssiges Oel von intensiv bitterem Geschmack erhalten, das selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte. Der Körper ist nicht hygroskopisch und verändert sich nicht beim Erhitzen auf 120°. Durch Verseifen mit Kalilauge etc. wurde sein Acetylgehalt qualitativ nachgewiesen. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben:

1) 0,3140 Grm. Substanz 0,5580 Grm. CO_2 = 48,06 % C
und 0,1975 „ H_2O = 6,56 „ H.
2) 0,3125 Grm. Substanz 0,5484 „ CO_2 = 47,86 „ C
und 0,1760 „ H_2O = 6,49 „ H.
3) 0,2700 Grm. Substanz 0,4745 „ CO_2 = 47,90 „ C
und 0,1540 „ H_2O = 6,38 „ H.

Die Formel $C_{11}H_{17}(C_2H_3O)O_8$ erfordert 48,75 % C und 6,25 % H.
„ „ $C_{11}H_{16}(C_2H_3O)_2O_8$ „ 49,72 „ C und 6,08 „ H.

Demnach war die Substanz noch nicht ganz reiner Monoacetyläther. Durch Erhitzen des gleichen Reactionsgemenges in zugeschmolzenem Rohre auf 120° wurde ein Product erhalten, dessen Analyse ganz mit obigen übereinstimmende Resultate ergab. Brunner erhielt durch Erhitzen von 1 Mol. Desoxalsäureäther mit 3 Mol. Acetylchlorid auf 100° im zugeschmolzenen Rohre ein Product mit 49,0 % C und 6,36 % H, dem er die Zusammensetzung

$$C_6H_3(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3O_9$$

mit 48,98 % C und 6,12 % H zuschreibt.[1])

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. 5 Grm. Desoxalsäureäther wurden mit 8 Grm. Essigsäureanhydrid (mehr als 4 Mol.) im zugeschmolzenen Rohre auf 100° während 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar. Das Product wurde wie die Monoacetylverbindung gereinigt, und zeigte ganz gleiche Eigenschaften. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet und im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 543.

1) 0,3965 Grm. gaben 0,7260 Grm. CO_2 = 49,93 % C
und 0,2250 „ H_2O = 6,30 „ H.
2) 0,3508 Grm. gaben 0,6404 „ CO_2 = 49,78 „ C
und 0,2042 „ H_2O = 6,46 „ H.

Die Formel $C_{11}H_{16}(C_2H_3O)_2O_8$ erfordert 49,72 % C und 6,08 % H.

Der Körper war demnach das Diacetylderivat.

Einwirkung von Benzoylchlorid. 5 Grm. Desoxalsäureäther wurden mit 5 Grm. Benzoylchlorid (über 2 Mol.) zusammengebracht; die Krystalle lösen sich sogleich auf, die HCl-Entwicklung tritt aber erst bei gelindem Erwärmen ein. Die Einwirkung wurde im offenen Kölbchen im Wasserbade beendet. Das Product, mit Wasser und Natriumcarbonat gewaschen, wurde einige Stunden auf 100° erhitzt, um die gebildete Benzoësäure vollständig auszutreiben. Der erhaltene Körper schmeckt sehr bitter, ist dem Acetylderivat ganz ähnlich, zersetzt sich erst über 140° und erstarrt nicht selbst nach monatelangem Stehen. Die Analyse erwies den Körper als Monobenzoylderivat.

1) 0,3770 Grm. gaben 0,7735 Grm. CO_2 = 55,95 % C
und 0,1900 „ H_2O = 5,60 „ H.
2) 0,2340 Grm. gaben 0,4800 „ CO_2 = 55,90 „ C
und 0,1205 „ H_2O = 5,73 „ H.

Die Formel $C_{11}H_{17}(C_7H_5O)O_8$ erfordert 56,5 % C und 5,7 % H.

Zur Darstellung der Dibenzoylverbindung wurden 5 Grm. des Monobenzoyläthers mit 4 Grm. Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohre anfangs auf 120° während zehn Stunden, dann noch auf 140° und auf 160° erhitzt, bis beim Oeffnen des Rohres kein Druck mehr wahrnehmbar war. Das Product war etwas gefärbt, wurde wie das Monobenzoylderivat gereinigt, und zeigte ganz gleiche Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur sehr zähe und nicht fliessend, wird es beim Erwärmen dünnflüssig. Im Sauerstoffstrom und Platinschiffchen verbrannt gaben:

1) 0,2865 Grm. Substanz 0,6464 Grm. CO_2 = 61,25 % C
und 0,1468 „ H_2O = 5,69 „ H.
2) 0,2640 Grm. Substanz 0,5936 „ CO_2 = 61,32 „ C
und 0,1361 „ H_2O = 5,73 „ H.

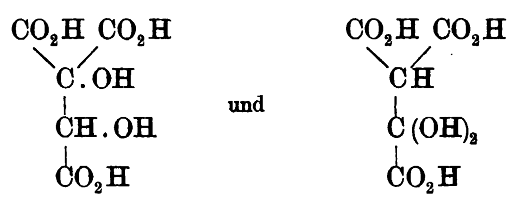
Die Formel $C_{11}H_{16}(C_7H_5O)_2O_8$ erfordert 61,73 % C und 5,35 % H.

Es folgt hieraus, dass sich nicht mehr als zwei Säureradicale in den Desoxalsäureäther einführen lassen und die Säure nur zwei Hydroxylgruppen enthält; die Brunner'sche Formel $C_3H_2(OH)_3(CO_2H)_3$ ist daher ausgeschlossen.

Bekanntlich bilden, wie Henry gezeigt, die meisten Oxysäuren (ihre Ester), ähnlich den mehrwerthigen Alkoholen, durch Einwirkung von Salpetersäure in Wasser meist unlösliche Salpetersäureester. Aehnliche Derivate konnten daher auch aus dem Desoxalsäureester erwartet werden; es gelang aber nicht, dieselben zu gewinnen. Der Ester löst sich in concentrirter Salpetersäure unverändert auf; obgleich aber unter den verschiedensten Bedingungen (mit rauchender Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure, in der Kälte und beim Erwärmen) operirt wurde, konnte doch beim Verdünnen mit Wasser keine unlösliche Substanz erhalten werden.

Desgleichen führten verschiedene Versuche, durch Einführung von Alkoholradicalen mittelst Natrium und Aethyljodid in den Desoxalsäureester flüchtige, verdampfbare Derivate zu gewinnen, zu keinen fassbaren Resultaten.

Umwandlung der Desoxalsäure in Traubensäure. Da die Desoxalsäure, wie oben nachgewiesen, eine Dioxytricarbonsäure darstellt, so kann ihre Structur nur in den Formeln



Ausdruck finden. Die von Löwig gefundene Thatsache, dass neben dem festen Desoxalsäureäther noch ein flüssiger isomerer entsteht, könnte vielleicht durch diese Formeln gedeutet werden; wahrscheinlicher sind aber beide Aether nur physikalisch isomer.

Die aus dem festen Aether resultirende Säure besitzt unzweifelhaft die erstere Structurformel, da sie durch Abspaltung von CO_2 eine Dioxysäure, und zwar Trauben-

säure, bildet. Löwig erzielte diese Spaltung durch Kochen des festen Desoxalsäureäthers mit verdünnter Schwefelsäure. Es erübrigte noch, die Spaltung der freien, aus dem Bariumsalz dargestellten Säure zu untersuchen, welche nach Brunner in Traubensäure und Glyoxylsäure zerfallen soll. Wie schon oben erwähnt, erleidet diese Säure beim Eindampfen ihrer Lösung über 45° eine Zersetzung unter Entwicklung von Gasbläschen; dieses Gas, welches beim Kochen sich reichlich entwickelt, erwies sich als reine Kohlensäure; in Barytwasser geleitet, gab es sofort einen weissen Niederschlag von Bariumcarbonat. In dem durch längeres Kochen zersetzten Rückstand konnte ausser Traubensäure keine „Glyoxylsäure“ nachgewiesen werden.

Um noch den schlagenden Nachweis zu liefern, dass die Desoxalsäure direct in Traubensäure und CO_2 zerfällt, wurde die entwickelte CO_2-Menge quantitativ bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden gewogene Mengen des reinen Desoxalsäureäthers in einem geeignet construirten Apparat zuerst mit wenig Kalilauge verseift und nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure so lange wiederholt gekocht, bis keine Kohlensäure mehr entwich; letztere wurde völlig getrocknet und, von Alkoholdämpfen befreit, in einem Kaliapparat aufgefangen. Ein mit Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln ausgeführter Versuch ergab, dass 2,4460 Grm. Desoxalsäureäther 0,3880 Grm. CO_2 = 15,86 % CO_2 liefern. Berechnet werden für die Entwicklung von 1 Mol. CO_2 aus der Verbindung $C_{11}H_{18}O_8$ 15,82 % CO_2.

Zur näheren Untersuchung der bei der Zersetzung entstehenden Traubensäure wurde eine grössere Menge derselben durch Kochen der aus dem Bariumsalz gewonnenen krystallisirten Desoxalsäure mit etwas Salzsäure dargestellt und in schön ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Diese synthetische Traubensäure erwies sich allen chemischen Eigenschaften nach mit der natürlichen identisch. Sie verwittert langsam in trockner Luft, schneller über Schwefelsäure. und schmilzt genau gleich der natürlichen Traubensäure bei 204° unter Zersetzung. Gegen Chlorcalciumlösung und Gypswasser zeigte sie das gleiche Verhalten. Mehrere

Krystallwasserbestimmungen bei 100° und Elementaranalysen gaben genau stimmende Zahlen. Dennoch ist das krystallographische Verhalten dieser künstlichen Traubensäure durchaus verschieden von dem der natürlichen, wie es zuletzt von Groth beschrieben worden — obgleich der äussere Habitus beider sehr ähnlich ist. Hr. Dr. Schumacher hat nun eine eingehende krystallographische und optische Untersuchung derselben ausgeführt, welche demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie erscheinen wird. Danach sind die Krystalle triklin mit dem Axenverhältniss

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}838881 : 1 : 0{,}793953$$

und den Axenwinkeln

$$\alpha = 96^\circ 51' 16''$$
$$\beta = 108^\circ 35' 10''$$
$$\gamma = 50^\circ 5' 8''$$

Bei der krystallographischen Verschiedenheit der synthetischen Traubensäure erschien die Spaltung derselben in Rechts- und Linksweinsäure von Interesse, doch musste davon vorläufig wegen Mangel an Material Abstand genommen werden.

Reduction der Desoxalsäure. Durch Reduction der zwei Hydroxylgruppen der Desoxalsäure $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$ konnte man erwarten, die ihr zu Grunde liegende Tricarbonsäure $C_2H_3(CO_2H)_3$ zu gewinnen. Es wurde dazu freie Desoxalsäure mit Jodwasserstoffsäure von 1,66 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr auf 120° während 8 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck durch Kohlensäureentwicklung; freies Jod war nur in geringer Menge ausgeschieden. Nach Zerstörung der HJ-Säure mittelst Chlorwasser wurde in Lösung nur Traubensäure mit dem Schmelzpunkt 204° erhalten. Die Desoxalsäure hatte somit nur CO_2 abgespalten, ohne Reduction zu erleiden.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Desoxalsäure mit HJ-Säure auf 160° während 12 Stunden erhitzt. Es hatte sich viel Jod ausgeschieden, und fand starker Druck statt. Die von Jod und Jodwasserstoff befreite Lösung

wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher indessen nur einen geringen Rückstand hinterliess. Aus der wässrigen Lösung krystallisirte eine Säure aus, die sich als Bernsteinsäure erwies.

Die Reduction der Desoxalsäure findet somit nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure statt.

---

2. Zur Darstellung von Nitrofettsäuren;

von **J. Lewkowitsch.**

Die Darstellung der Nitrofettsäuren ist schon lange das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen. Obgleich aber eine Reihe von Angaben vorliegt, so erscheint doch durch keine derselben die Existenz einer Nitrofettsäure sicher festgestellt.

Der nächstliegende Weg zu ihrer Gewinnung — die Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren — ist nur von Dessaigne[1]) und Wirz[2]) mit angeblichem Erfolg betreten worden. Ersterer erhielt durch längeres Erhitzen von Valeriansäure mit gewöhnlicher Salpetersäure eine krystallinische Substanz, die er für Nitrovaleriansäure oder Nitroangelicasäure ansieht; letzterer will aus den Säuren des Cocosnussöls ein Gemenge von Nitrocapronsäure und Nitrocaprinsäure erhalten haben. Alle anderen Forscher, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten[3]), geben übereinstimmend an, dass die Fettsäuren und Oelsäuren durch Salpetersäure zu niedrigeren Fettsäuren und zu zweibasischen Säuren (Korksäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure) oxydirt werden.

Einen günstigeren Erfolg ergab scheinbar die Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone. Chancel[4]) erhielt durch Erwärmen von Butyron mit gewöhnlicher Salpetersäure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **79**, 374.

[2]) Daselbst **104**, 294.

[3]) Vgl. namentl. Wirz, das., Redtenbacher, das. **59**, 44, und Erlenmeyer, das. **180**, 210.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **52**, 295.

eine ölige Flüssigkeit, die er für Nitrobuttersäure, später[1]) für Nitropropionsäure ausgiebt. Brazier und Gossleth[2]) wollen aus Capron Nitrovaleriansäure als eine ölige Flüssigkeit erhalten haben. Kurz[3]) bestätigt die Bildung von Nitropropionsäure aus Butyron; seine Angaben weichen aber von denen Chancel's etwas ab. Noch positiver sind die Angaben von E. Schmidt.[4]) Aus Butyron soll Nitropropionsäure, aus Valeron Nitrobuttersäure, aus Capron Nitrovaleriansäure entstehen; erstere beiden Säuren wurden als Oele beschrieben, letztere als eine krystallinische Substanz, die mit dem von Dessaigne aus Valeriansäure erhaltenen Körper identisch ist. Seitdem aber in neuester Zeit Chancel gefunden hat[5]), dass seine aus Butyron entstehende vermeintliche Nitropropionsäure $C_3H_5(NO_2)O_2$ Dinitropropan $C_3H_6(NO_2)_2$ darstellt, müssen auch die Angaben von Kurz und E. Schmidt eine ähnliche Deutung finden.

Es sei noch angeführt, dass Kolbe[6]) die Einwirkung von Salpetersäure auf Malonsäure $CH_2(CO_2H_2)_2$ untersuchte, in der Erwartung, Nitroessigsäure zu erhalten, aber zu keinem Resultate gelangte.

Die einzige sicher festgestellte Nitrofettsäure ist die von Kullhem[7]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kamphersäuremutterlaugen dargestellte, sogenannte Dinitroheptylsäure (Dinitrocapronsäure), aus welcher Kachler[8]) die Mononitroheptylsäure gewann und sie als eine Nitrocapronsäure erkannte.

Zur Nitrirung der Fettsäuren. Obgleich die Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren nicht zu dem gewünschten Resultate zu führen versprach, so erschien es

---

1) Ann. Chem. Pharm. **64**, 331.
2) Das. **75**, 262.
3) Das. **161**, 208.
4) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 598.
5) Compt. rend. **86**, 1405.
6) Dies. Journ. [2] **5**, 428.
7) Ann. Chem. Pharm. **163**, 231.
8) Das. **191**, 155.

doch angezeigt, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen, da eine genaue Durchsicht aller früheren Angaben zeigte, dass die zur Nitrirung gegenwärtig als wesentlich erkannten Bedingungen nicht eingehalten worden sind. Die Fettsäuren wurden meist mit gewöhnlicher Salpetersäure längere Zeit gekocht, wobei die eventuell gebildeten Nitrofettsäuren leicht zerstört werden konnten. Es war daher geboten, die Einwirkung von Salpetersäure unter Bedingungen vorzunehmen, die eine Oxydation möglichst ausschlossen. Die Versuche wurden mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,483 und 1,550, ferner mit einem Gemenge dieser Säuren mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845) bei gewöhnlicher Temperatur und bei schwachem Erwärmen ausgeführt; sie beschränkten sich auf Capronsäure und Stearinsäure. Die angewandte Capronsäure war Gährungscapronsäure, welche constant bei 199—201° siedete. In Salpetersäure (spec. Gew. 1,483) und im Gemenge dieser Säure mit Schwefelsäure löst sich die Capronsäure unverändert auf. Es wurde dann das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt, bis Kohlensäureentwicklung eintrat, und das Product in Eiswasser gegossen. Die hierbei abgeschiedene Capronsäure erwies sich als stickstofffrei. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug verdunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Es hinterblieb eine geringe Menge unveränderter Capronsäure, während aus der wässrigen Lösung beim Verdunsten reine Oxalsäure auskrystallisirte. Das gleiche Resultat wurde auch bei längerem Erwärmen der Mischung, bis Nitrodämpfe auftraten, erhalten.

Es wurde dann concentrirteste Salpetersäure (spec. Gew. 1,550) angewandt, aber mit demselben Erfolge; in dem Gemenge mit Schwefelsäure findet beim Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt.

Ganz ähnlich waren die Erscheinungen bei der Stearinsäure. Dieselbe löst sich in concentrirter Salpeterschwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung und starker Kohlensäureentwicklung. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten unveränderte Stearinsäure und

in ganz geringer Menge eine ölige Fettsäure. Aus dem wässrigen Filtrate scheiden sich nach dem Eindampfen Oxalsäurekrystalle aus; auf der Oberfläche schwammen weisse Klümpchen, die aus heissem Wasser in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirten und sich als Korksäure erwiesen. Ihr Schmelzpunkt betrug 128°, übereinstimmend mit der Angabe von Schröder.[1])

Darstellung von Nitrofettsäuren mittelst Silbernitrit.

Der einzige Weg, der zur Gewinnung von Nitrofettsäuren zu führen versprach, war die Einwirkung des von V. Meyer mit so glänzenden Erfolgen in die chemische Synthese eingeführten Silbernitrits auf halogensubstituirte Fettsäuren oder ihre Aether.

Auch in dieser Richtung sind schon vielfache Versuche angestellt worden. Steiner[2]) liess auf Monochloressigsäureäther Kaliumnitrit einwirken, in der Erwartung, Nitroessigsäureäther $\begin{array}{l}CH_2.NO_2\\|\\CO_2.C_2H_5\end{array}$ zu gewinnen, erhielt aber nur äthyloxalsaures Kalium $\begin{array}{l}CO.OK\\|\\CO_2.C_2H_5\end{array}$. Kolbe[3]) brachte in gleicher Absicht Kaliumnitrit mit chloressigsaurem Kalium in Wechselwirkung und erhielt dabei Nitromethan, $CH_3(NO_2)$, wahrscheinlich entstanden durch Zersetzung der zuerst gebildeten Nitroessigsäure. V. Meyer[4]) versuchte die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther, konnte aber „keine glatte Reaction erzielen“.

Interessant sind ferner folgende Versuche zur Synthese der Nitrofettsäuren. V. Meyer und Rilliet[5]) liessen auf Chlorkohlensäureäther $CO\begin{array}{l}\diagup Cl\\ \diagdown OC_2H_5\end{array}$, Nitromethannatrium,

---

1) Ann. Chem. Pharm. 143, 33.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 383.
3) Dies. Journ. [2] 5, 428.
4) Ann. Chem. Pharm. 171, 45.
5) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 1030.

$CH_2Na(NO_2)$, einwirken, wobei Nitroessigsäureäther entstehen konnte; sie erhielten ein stickstoffhaltiges Oel, das zu einem Firniss eintrocknete und beim Erhitzen sich zersetzte. Ein ähnliches Resultat erhielten Meyer und Wurster[1]) bei der Einwirkung von Nitroäthan in alkoholischer Kalilauge auf Jodessigäther; es entstand neben Nitroäthan ein Oel, vielleicht Nitrobuttersäureäther, das gegen 200° unter Zersetzung siedete.

Trotz dieser negativen Resultate hervorragender Forscher erschien es immerhin wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodfettsäuren oder ihre Ester Nitrofettsäuren entstehen könnten; in der That haben die Versuche diese Erwartungen bestätigt.

1) Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther. Der Jodessigsäureäther wurde durch Erhitzen von reinem Chloressigsäureäther (bei 143° siedend) mit Jodkalium und 96 % Alkohol auf dem Wasserbade bei Lichtabschluss dargestellt, das Product mit Wasser gefällt, mittelst schwefliger Säure vom ausgeschiedenen Jod befreit und nach dem Trocknen fractionirt. Die Ausbeute und Umsetzung ist eine nahezu vollständige, indem auf 400 Grm. zwischen 178—181° siedenden Jodessigsäureäthers nur gegen 10 Grm. höher und niedriger siedender Fractionen resultirten. Mittelst Silber vom ausgeschiedenen Jod befreit, ist der Aether bei Lichtabschluss ziemlich beständig und scheidet nur langsam Jod aus.[2])

Zur Darstellung von Nitroessigsäureäther wurde reiner

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 1169.

2) Die Ausscheidung von Jod aus Jodessigsäureäther, namentlich beim Destilliren und bei dessen Darstellung, liess vermuthen, dass hierbei durch Verkettung zweier Essigsäurereste Bernsteinsäureäther gebildet wird:

$$2\,CH_2J\,CO_2\,C_2H_5 = \begin{array}{l} CH_2\,CO_2\,C_2H_5 \\ | \\ CH_2\,CO_2\,C_2H_5 \end{array} + J_2.$$

In der That wurde durch Fractioniren des höher siedenden Antheils des Rohproductes eine kleine Menge einer bei 210—215° siedenden Flüssigkeit gewonnen, deren Siedepunkt mithin dem des Bernsteinsäureäthyläthers (217°) nahe liegt.

Jodessigsäureäther mit unverändertem trocknen Silbernitrit allmählich versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden hatte sich viel Jodsilber gebildet. Zur Vollendung der Umsetzung wurde dann noch mit etwas überschüssigem Silbernitrit im Oelbade auf 130° erhitzt (die Zersetzungstemperatur des trocknen Silbernitrits war gegen 140° gefunden), bis der stechende Geruch des Jodessigäthers verschwunden, und in einer abfiltrirten Probe nicht mehr Jod nachzuweisen war. Das Product wurde mit absolutem Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und in geringer Menge ausgeschiedenes Silbernitrit abfiltrirt. Es resultirte eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehm frischem, äthylnitritähnlichem Geruch. Beim Destilliren derselben ging eine geringe Menge zwischen 100° bis 150° über, in welcher Nitromethan vermuthet, aber mittelst der V. Meyer'schen Reactionen nicht nachgewiesen werden konnte. Die Hauptmenge destillirte zwischen 150° bis 160°, ein geringer Theil zwischen 170°—180°, von dessen Untersuchung jedoch Abstand genommen wurde. Durch weitere Fractionirung konnte kein beständiger Siedepunkt erhalten werden, sondern fand stets, auch im luftverdünnten Raume, theilweise Zersetzung statt. Es wurde daher die nach einmaliger Destillation zwischen 150°—160° siedende Fraction der Untersuchung unterworfen. Um sie von Zersetzungsproducten zu befreien, wurde sie mit Wasser gewaschen und über geschmolzener Pottasche getrocknet, da Chlorcalcium sich darin auflöste. Die Elementaranalyse bot anfangs Schwierigkeiten dar, indem im Kaliapparat stets salpetrige Säure nachzuweisen war. Erst bei Anwendung einer sehr langen Kupferoxyd- und Kupferschicht und bei sehr langsamer Verbrennung wurden constante Resultate gewonnen.

0,3662 Grm. Substanz gaben 0,5139 Grm. CO_2 und 0,1748 Grm. H_2O, entsprechend 38,02 % C und 5,30 % H.

0,1722 Grm. gaben nach Dumas 18,5 Ccm. Stickstoff bei 19,5° und 753,5 Mm. Druck, entsprechend 12,2 % Stickstoff.

Die Formel des Nitroessigsäureäthers $CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5$ verlangt 36,1 % C, 5,26 % H und 10,5 % N.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die aus Jodessigsäureäther mittelst Silbernitrit gewonnene, bei 150° bis 160° siedende Substanz, obgleich noch unrein, die Zusammensetzung des Nitroessigsäureäthers besitzt. Dagegen erscheint es fraglich, ob die Substanz wirklich einen Nitrokörper darstellt, oder als der Salpetrigsäureester der Glycolsäure $\begin{matrix} CH_2\,O\,NO \\ CO_2\,C_2\,H_5 \end{matrix}$ aufzufassen ist; wie ja auch von V. Meyer neben Nitroäthanen fast stets Salpetrigsäureester erhalten wurden. Für letztere Auffassung spricht der Umstand, dass die Substanz sich in Kalilauge erst nach einigen Stunden allmählich auflöst, unter Bildung von salpetrigsaurem Kali; es gelang jedoch nicht, in der Lösung Glycolsäure nachzuweisen. Beim Verseifen des Aethers mit Barytwasser konnte nur eine ganz geringe Menge eines Bariumsalzes erhalten werden.

Von der weiteren Untersuchung der Substanz wurde vorläufig Abstand genommen, da Versuche mit der β-Jodpropionsäure zu besseren Resultaten geführt hatten.[1])

2) Einwirkung von Silbernitrit auf β-Jodpropionsäureäther. Da die geringe Beständigkeit der Nitroessigsäure in ihrer Structurformel $CH_2\,(NO_2)\,.\,CO_2H$ einige Deutung findet und für die α-Nitropropionsäure, $CH_3\,.\,CH\,(NO_2)\,.\,CO_2H$, das gleiche Verhalten zu erwarten war, so wurden die weiteren Versuche auf die Darstellung der vermuthlich beständigeren β-Nitropropionsäure $CH_2(NO_2)\,.\,CH_2\,.\,CO_2H$ gerichtet.

Die β-Jodpropionsäure $CH_2\,J\,CH_2\,CO_2\,H$ wurde nach dem Verfahren von Beilstein aus Glycerinsäure mittelst Jodphosphor dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt; sie schmolz bei 81°—82°. Der Aether der Jodpropionsäure

---

[1]) Beim Niederschreiben dieser Abhandlung wurde uns die Notiz von Forcrand im Maiheft der Compt. rend. bekannt. Derselbe erhielt den Nitroessigsäureäther durch Einwirkung von Silbernitrit auf Bromessigsäureäther als eine gegen 151° siedende Flüssigkeit, die bei wiederholtem Destilliren sich theilweise zersetzt; durch Reduction gewann er aus demselben Glycocollsilber.

ist zuerst von Wislicenus und Limpach[1]) durch Sättigen der Lösung von 1 Thl. Säure in 3 Thln. Alkohol mit Chlorwasserstoffgas dargestellt worden. Von der Destillation des rohen Aethers nahmen sie seiner Zersetzbarkeit wegen Abstand; ferner scheint ihnen eine interessante Zersetzung bei der Darstellung des Aethers entgangen zu sein.

Bei wiederholten Darstellungen des Aethers nach dem erwähnten Verfahren wurde bald wahrgenommen, dass die Ausbeute eine sehr ungenügende war und stets weniger als 50 % betrug. Auch bei Anwendung von absolutem Alkohol und Beobachtung aller zur Aetherificirung nöthigen Maassnahmen konnte keine bessere Ausbeute erzielt werden. Es war daher zu vermuthen, dass der Aether oder die Säure, obgleich der Kolben mit einem aufsteigenden Rohr verbunden war, sich verflüchtige. Es wurde daher das Rohr mit einem Kaliapparat, der Wasser enthielt, verbunden, und in kurzer Zeit ein schweres Oel in beträchtlicher Menge (auf 60 Grm. Jodpropionsäure gegen 15 Grm.) aufgefangen. Dasselbe erwies sich seinem Siedepunkte und der Analyse nach als Jodäthyl. Die Entstehung des Jodäthyls ist wahrscheinlich durch eine Spaltung der Jodpropionsäure oder ihres Aethers in Acrylsäure und Jodwasserstoff (wie das schon früher beim Erhitzen der freien Säure beobachtet worden) zu erklären:

$$CH_2J\,CH_2\,CO_2\,C_2H_5 = CH_2\,CH\,CO_2\,C_2H_5 + HJ;$$

der Jodwasserstoff bildet weiter, auf Alkohol einwirkend, Jodäthyl. Da der gereinigte und destillirte Jodpropionsäureäther sich als chlorhaltig erwies, so hatte vermuthlich der gebildete Acrylsäureäther sich theilweise mit Chlorwasserstoff zu β-Chlorpropionsäureäther verbunden.

Der rohe Jodpropionsäureäther wurde mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und entfärbt, mittelst Chlorcalcium getrocknet[2]) und dann, um ihn von dem eventuell

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **192**, 129.

[2]) Wislicenus und Limpach wenden zum Trocknen Pottasche an, doch konnte eine schädliche Einwirkung des Calciumchlorids von mir nicht beobachtet werden.

gebildeten Chlorpropionsäureäther zu befreien, destillirt. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 160°—170° über, nur ein geringer Theil oberhalb und unterhalb dieser Temperatur; die Zersetzung beim Destilliren unter Abscheidung von Jod ist nur unbedeutend.

Bei der Analyse des Productes gaben 0,2845 Grm. Substanz 0,2961 Grm. Jodsilber = 0,1600 Grm. Jod, entsprechend 56,2 %; die Formel verlangt 55,7 %.

Ein vortheilhafteres Verfahren zur Darstellung des β-Jodpropionsäureäthers ergab sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Säure mit wenig Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Nitropropionsäureäthers wurden je 10—20 Grm. β-Jodpropionsäureäther mit etwas überschüssigem Silbernitrit allmählich versetzt, zum Verhindern des Zusammenbackens etwas Sand hinzugefügt, und, da die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrat, auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt, bis in einer abfiltrirten Probe (nach dem Glühen mit Kalk) nicht mehr Jod nachzuweisen war. Das Product wurde mit Aether ausgezogen, die Lösung abgedampft und in geringer Menge ausgeschiedenes Silbernitrit abfiltrirt. Beim Destilliren sonderten sich deutlich zwei Fractionen ab, eine zwischen 150°—180°, die andere zwischen 200°—230° siedend. Durch dreimaliges Fractioniren der ersten Fraction wurde eine bei 161°—165° constant siedende Flüssigkeit erhalten; nur wenige Tropfen gingen oberhalb und unterhalb dieser Temperatur über. Dieselbe bildet den gesuchten Nitropropionsäureäther. Aus dem bei 200°—230° siedenden Antheile konnte durch mehrmaliges Fractioniren eine bei 225° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, deren Untersuchung vorläufig noch zurückgestellt ist.

Der bei 161°—165° siedende Nitropropionsäureäther bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Die Elementaranalyse gab erst bei Anwendung einer sehr langen Kupferschicht und sehr langsamem Verbrennen constante Resultate.

1) 0,4252 Grm. Substanz gaben 0,6405 Grm. CO_2 und 0,2423 Grm. H_2O, entsprechend 41,08 % C und 6,33 % H.

2) 0,1770 Grm. Substanz gaben 0,2671 Grm. CO_2 und 0,1029 Grm. H_2O, entsprechend 41,15 % C und 6,46 % H.

Berechnet für $C_3H_4(NO_2)O_2C_2H_5$.			Gefunden. 1.	2.
C_5	60	40,82	41,08	41,15
H_9	9	6,12	6,33	6,46
N	14	9,52	—	—
O_4	64	43,54	—	—
	147	100,00		

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas konnten keine ganz befriedigende Resultate erhalten werden, da trotz einer ziemlich langen Kupferschicht stets Stickstoffoxyd hindurchging, wodurch das Stickstoffvolum vergrössert wurde. Die erhaltenen Werthe für Stickstoff schwankten zwischen 11—12 %. Eine Dampfdichtebestimmung bestätigte die Substanz als Nitropropionsäureäther. Dieselbe wurde nach der so ausgezeichneten neuesten Methode von V. Meyer durch Luftverdrängung ausgeführt:

0,0828 Grm. Substanz in Aethylbenzoatdampf vergast, verdrängten 14,6 Ccm. Luft von 20° bei 753 Mm. Druck.

Berechnet für $C_3H_4(NO_2)O_2C_2H_5$.	Gefunden.
Dampfdichte: 5,09	4,85

Der Nitropropionsäureäther löst sich in Kalilauge beim Schütteln allmählich auf, wird aber durch Säuren nicht wieder gefällt. Da in der Lösung keine salpetrige Säure nachzuweisen ist, so findet mithin (anders als beim Nitroessigsäureäther) eine blosse Verseifung des Aethers statt. Es wurde daher versucht, durch Verseifen des Aethers mit verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur die freie Nitropropionsäure darzustellen. Nach der Lösung des Nitropropionsäureäthers wurde mit Schwefelsäure übersättigt, mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Bei wiederholten Versuchen gelang es nur einmal, die Nitropropionsäure in krystallinischem Zustande zu erhalten, in welchem sie sich mit der (wie später angegeben) aus Jodpropionsäure dargestellten krystallinischen Nitropropionsäure identisch erwies. Bei drei anderen Darstellungen

resultirte nach dem Verdunsten der Lösung eine dicke Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einer harten glasartigen Masse erstarrte. Dieselbe löste sich leicht in Wasser auf und reagirte sauer. Bariumchlorid fällte aus der wässrigen Lösung ein harziges Bariumsalz, das auch in heissem Wasser unlöslich war. Mit Bariumcarbonat wurde unter Kohlensäureentwicklung eine gleiche Masse erhalten. Silbernitrit gab einen flockig-gelatinösen Niederschlag, der sich rasch schwärzte. Bei diesen so unerquicklichen Eigenschaften der gummiartigen Säure, vielleicht einer polymeren Modification der Nitropropionsäure, wurde von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand genommen, zumal da auf anderem Wege die reine Nitropropionsäure leicht zu gewinnen war.

3) Einwirkung von Silbernitrit auf β-Jodpropionsäure. Darstellung der freien β-Nitropropionsäure. Wenn die bei der Darstellung des Nitroessigsäure- und Nitropropionsäureäthers erhaltenen Resultate der vollen Schärfe ermangeln, und Zweifel über den wahren Nitrocharakter dieser Verbindungen aufsteigen konnten, so wurden dieselben durch die erfolgreiche Gewinnung der wohl charakterisirten freien β-Nitropropionsäure und durch ihre Ueberführung in das entsprechende Alanin gehoben. Diese Darstellung gelingt leicht durch Einwirkung von Silbernitrit auf freie β-Jodpropionsäure. Je 5 Grm. β-Jodpropionsäure — die Ausbeute ist um so besser, mit je kleineren Mengen man operirt — werden in wenig Wasser gelöst und allmählich mit gepulvertem Silbernitrit versetzt. In kurzer Zeit tritt eine lebhafte Reaction ein, indem die Flüssigkeit sich erwärmt und Nitrodämpfe in kleinen Bläschen aufsteigen; die Reaction muss daher durch beständiges Schütteln und Kühlen gemässigt werden. Nach 2—3 Stunden ist die Einwirkung beendigt. Die Flüssigkeit wird vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt und wiederum mit Silbernitrit behandelt, bis in einer abfiltrirten Probe nicht mehr Jod nachzuweisen ist; zuletzt unterstützt man die Umsetzung zweckmässig durch Erwärmen. Die Menge des zur Umsetzung nöthigen Silbernitrits beträgt ungefähr 2 Aequivalente. Es erklärt sich das daraus, dass

die aus der Jodpropionsäure entstandene stärkere Nitropropionsäure Silbernitrit unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt; in der wässrigen Lösung findet sich nitropropionsaures Silber.

Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltrirt, und die Lösung mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers, Aufnehmen in Wasser und Verdampfen hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einer weissen, glänzenden Krystallmasse erstarrt. Die völlige Reinigung der Substanz bot bei ihrer grossen Löslichkeit und Zerfliesslichkeit anfangs Schwierigkeiten dar. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier, Umkrystallisiren oder Erhitzen im Wasserbade auf 100° wurde der anfängliche Schmelzpunkt von 42° auf 58° erhöht. Ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel ergab sich im Umkrystallisiren aus Chloroform; aus der warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten die Substanz in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Es ist das die reine β-Nitropropionsäure. Dieselbe schmilzt constant bei 66°—67° und zersetzt sich erst bei 160°; sie ist sehr wenig hygroskopisch und brennt mit fahler Flamme.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.
0,2273 Grm. gaben 0,2057 Grm. CO_2 = 30,07 % C
und 0,0923 Grm. H_2O = 4,51 % H.

Da bei den früheren Analysen des Nitropropionsäureäthers die Stickstoffbestimmung nach Dumas stets ungenügende Resultate gegeben hatte, so wurde die Limpricht'sche Methode der Nitrobestimmung mittelst Zinnchlorür[1]) angewandt. Es erwies sich, dass diese so elegante Methode, von Limpricht nur für Nitrobenzolkörper erprobt, für Nitrofettkörper von gleicher Anwendbarkeit ist. Doch war es zur vollständigen Reduction der Nitropropionsäure nöthig, die Lösung auf 120°—130° (im zugeschmolzenen Rohre) zu erhitzen, während bei den Nitrobenzolkörpern schon schwaches Erwärmen genügt. Von der angewandten Zinnchlorürlösung entsprach 1 Ccm. 20,8 Ccm. $^1/_{10}$-Normaljodlösung.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 35.

1) 0,1836 Grm. Nitropropionsäure mit 10 Ccm. $SnCl_2$-Lösung erhitzt, die Flüssigkeit auf 100 Ccm. verdünnt und je 10 Ccm. mit Jod zurücktitrirt erforderten je 11,45 Ccm. Jodlösung. Die dem verbrauchten Zinnchlorür entsprechende Menge von NO_2 beträgt also 0,0716 Grm. NO_2 = 11,82 % N.

2) 0,3049 Grm. erforderten in gleicher Weise zum Zurücktitriren je 5,75 (? d. Red.) Ccm. Jodlösung, entsprechend 0,1158 Grm. NO_2 = 11,55 % N.

Mithin:

Berechnet für die Formel $C_3H_5(NO_2)O_2$.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_3	36	30,25 %	30,07	—	—
H_5	5	4,20	4,51	—	—
N	14	11,76	—	11,82	11,55
O_4	64	53,79	—	—	—
	119	100,00			

Die Analyse und der constante Schmelzpunkt erweisen die Substanz als reine β-Nitropropionsäure. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Petroleumbenzin fast unlöslich; in warmem Chloroform löst sie sich leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, können aber nicht unverändert aus der Lösung gewonnen werden. Das Barium- und Calciumsalz werden durch Behandeln der Säure mit Barium- und Calciumcarbonat in wässriger Lösung erhalten. Verdampft man die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Wasser nicht mehr löst. Ueberlässt man die Lösung des Bariumsalzes der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt es zu einer gummiartigen Masse, die sich in Wasser ebenfalls nicht löst. Dieses Bariumsalz scheint mit dem aus der gummiartigen Nitropropionsäure (abgeschieden aus Nitropropionsäureäther) entstehenden Salze (s. S. 169) identisch zu sein. Gleiche unerquickliche Eigenschaften zeigten das Ammonium- und Silbersalz, weshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

4) Reduction der β-Nitropropionsäure zu β-Alanin. Wenn schon die Bestimmung der Nitrogruppe mittelst

Zinnchlorür nach dem Verfahren von Limpricht die Substanz als einen wahren Nitrokörper erwiesen hatte, so war es immerhin erwünscht, durch eine Reduction derselben zu β-Alanin dieses sicherzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Nitropropionsäure in concentrirter Salzsäure gelöst und mit granulirtem Zinn versetzt. Es trat anfangs eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die aber bald aufhörte; zur Vollendung der Einwirkung musste längere Zeit erwärmt werden. Aus der Lösung wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat eingedampft. Es resultirte ein dicker Syrup, welcher das HCl-Salz des Alanins darstellt. Eine Probe wurde mit Natronkalk erhitzt; starke Ammoniakentwicklung zeigte, dass die Reduction unter Bildung eines Amidokörpers stattgefunden habe. Das chlorwasserstoffsaure Salz wurde in Wasser aufgenommen und wiederholt mit frisch gefälltem Bleioxyd gekocht und eingedampft. Es gelang jedoch so nicht, allen Chlorwasserstoff zu binden; erst nach Behandeln mit Silberoxyd war die Lösung chlorfrei. Nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung hinterblieb ein dicker Syrup mit allen von Heintz[1]) für das β-Alanin angegebenen Eigenschaften. Durch längeres Behandeln mit absolutem Alkohol erstarrte der Syrup zu einer harten bräunlichen Masse, die nach Aufnehmen in wenig Wasser und Ausscheiden durch Alkohol zn einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe schmeckte süsslich und entwickelte beim Erhitzen Ammoniak.[2]) Die wässrige Lösung löste Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe auf; beim Verdunsten konnte indessen die Kupferverbindung nur amorph erhalten werden, da zu dem Versuche das nicht krystallisirte Alanin verwandt worden. Eine weitere Untersuchung wurde vorläufig durch den Verlust der Substanz verhindert. Die angeführten Angaben lassen jedoch keinen Zweifel, dass durch Reduction der β-Nitropropionsäure eine Amidosäure entstanden war.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **156**, 46.

2) Mulder, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1920.

Die weitere Untersuchung der Einwirkung von Silbernitrit auf freie halogensubstituirte Fettsäuren wird vorbehalten.

---

3. Ueber die Monobromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure;

von F. Barisch.

Die sogenannten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen bieten in ihrem chemischen Verhalten manche Eigenthümlichkeiten dar, die in den gegenwärtig für dieselben angenommenen Constitutionsformeln keinen vollen Ausdruck zu finden scheinen. Es bezieht sich das weniger auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder die von ihnen derivirenden einwerthigen Alkohole oder Säuren; die zahlreichen, in neuerer Zeit untersuchten Amylene und Hexylene, der Allylalkohol und die Acrylsäure, die drei isomeren Crotonsäuren etc. fügen sich vollständig in die eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome statuirenden Structurformeln. Die Schwierigkeiten ergeben sich erst bei solchen ungesättigten Verbindungen, welche zwei Seitengruppen enthalten. So scheint nach den vorliegenden Untersuchungen die Existenz je dreier Monochlor- und Monobromacrylsäuren nicht ausgeschlossen zu sein, während nach den jetzigen Structurformeln deren nur je zwei Isomere möglich sind:

$$CH_2:CX.CO_2H \quad \text{und} \quad CHX:CH.CO_2H$$

α-Derivate. β-Derivate.

Noch schwieriger zu deuten ist das Verhalten der ungesättigten zweibasischen Säuren (mit zwei Carboxylgruppen), speciell der Fumarsäure und Maleïnsäure, welche, bei der Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung, nur nach den allein möglich erscheinenden zwei Formeln:

$$\begin{array}{l} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C\begin{array}{l} / CO_2H \\ \backslash CO_2H \end{array} \end{array}$$

Fumarsäure — Maleïnsäure

constituirt sein können.

R. Fittig hat nun in neuester Zeit die Schwierigkeiten zu lösen gesucht[1]), indem er, auf eine ältere Annahme Kekulé's zurückgehend, der Maleïnsäure die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO_2 H \\ | \\ C . CO_2 H \end{array}$$

mit einem zweiwerthigen Kohlenstoffatom zuschreibt.

In der That finden in dieser Formel manche Eigenschaften der Maleïnsäure ihren einfachsten Ausdruck. Es erklärt sich, wie aus der Maleïnsäure durch Addition von Wasserstoff die gewöhnliche Bernsteinsäure, durch Addition von HBr die Monobrombernsteinsäure, $\begin{array}{l} CH_3 . CO_2 H \\ CHBr . CO_2 H \end{array}$, durch Addition von Br_2 die Isodibrombernsteinsäure entsteht, für welche Fittig, da sie auch beim Bromiren der gewöhnlichen Bernsteinsäure erhalten wird, die Formel $\begin{array}{l} CH_2 . CO_2 H \\ CBr_2 . CO_2 H \end{array}$ annimmt, während die auf dem „Dogma" der constanten Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome beruhende Formel $CH_2 : C (CO_2 H)_2$ diese Verhältnisse nicht voraussehen lässt.

Eine weitere Bestätigung für seine Formel findet R. Fittig in dem Umstande, dass die Maleïnsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr leicht mit Br_2 und HBr verbindet, die Fumarsäure dagegen nur beim Erwärmen; die leichte Additionsfähigkeit soll dem zweiwerthigen Kohlenstoffatom zukommen.

So einfach es also erscheint, in der Maleïnsäure ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom anzunehmen, so stellen sich doch dieser Annahme manche Bedenken entgegen.

Die Hypothese, dass die Kohlenstoffatome auch zweiwerthig functioniren können, ist jedenfalls von fundamentaler Bedeutung. Es war das die erste und nächstliegende, welche zur Erklärung der ungesättigten Verbindungen aufgestellt wurde. Dieselbe hat sich aber als nicht stichhaltig erwiesen, da die zahlreichen Isomeren, welche sie voraussehen lässt, keineswegs bekannt und trotz vielfacher Versuche nicht darstellbar sind. Es sei nur an das hypothetische Methylen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 95.

Aethyliden, die Propylidene etc. erinnert. In allen ausreichend untersuchten ungesättigten Verbindungen erscheint es vielmehr nachgewiesen, dass die sogenannten freien zwei Affinitäten an zwei verschiedene benachbarte Kohlenstoffatome vertheilt sind.

Mithin würde die fundamentale Annahme der Zweiwerthigkeit nur zur Erklärung des Verhaltens der Maleïnsäure gegen Wasserstoff und Bromwasserstoff (und allenfalls gegen Brom) Geltung haben, welches bei der alten „dogmatischen" Formel der Maleïnsäure durch eine Umlagerung der labileren Maleïnsäure in die beständigere symmetrische Fumarsäure gedeutet wird. Aber auch Fittig kann das wirkliche Stattfinden solcher Umlagerungen nicht bestreiten. So constatirt er, dass bei der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Maleïnsäure, neben den Additionsproducten, in äquivalenter Menge Fumarsäure gebildet wird. Ferner findet er[1]), dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobrommaleïnsäure nicht, wie er erwartet, Maleïnsäure, sondern Fumarsäure gebildet wird. Diese „überraschende" Thatsache ist nach Fittig[2]) „nur der Leichtigkeit zuzuschreiben, mit der die Maleïnsäure in die, einem stabileren Gleichgewicht der Atome entsprechende Fumarsäure übergeht."

Besonders interessant und die überaus grosse Umlagerungsfähigkeit der Maleïnsäure erweisend, ist die Beobachtung von Wallach[3]), dass durch Einwirkung von Aethyljodid auf maleïnsaures Silber Fumarsäureäthyläther gebildet wird: also eine Umlagerung bei einer Reaction, wo eine solche am wenigsten zu erwarten war. In gleicher Weise giebt, wie später gezeigt wird, die β-Bromzimmtsäure bei der Aetherificirung den Aether der α-Bromzimmtsäure.

Wenn also in einer Reihe von Reactionen die Umlagerung der Maleïnsäure constatirt ist, so erscheint es ebenfalls möglich, dass dieselbe auch in zwei weiteren Fällen (bei der

1) Ann. Chem. Pharm. **195**, 65.

2) Daselbst S. 78.

3) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1644.

Einwirkung von Natriumamalgam und von Bromwasserstoff) eintritt.

Beschränkt man ferner seine Aufmerksamkeit nicht nur auf die Maleïnsäure, sondern berücksichtigt auch die anderen ungesättigten Verbindungen, so ergiebt sich, dass die Annahme zweiwerthiger Kohlenstoffatome keineswegs zur Erklärung der Anomalien zureichend ist. Es sei hier namentlich die Angelicasäure und die Tiglinsäure angeführt. Beide Säuren geben mit Brom, HBr und HJ[1]) ganz dieselben Additionsproducte, durch Erhitzen mit HJ-Säure dieselbe Methyläthylessigsäure, — ein Verhalten, das in keiner Structurformel (auch nicht mit zweiwerthigen Kohlenstoffatomen) Ausdruck findet, sondern nur durch die Umlagerungsfähigkeit der Angelicasäure in Tiglinsäure gedeutet werden kann.

Wenn ferner Fittig die leichte Additionsfähigkeit dem zweiwerthigen Kohlenstoffatom zuschreibt, so ist dies nicht mit der Thatsache zu vereinigen, dass die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die Alkohole und einbasischen Säuren, in denen durchaus keine zweiwerthigen C-Atome anzunehmen sind, dieselbe Additionsfähigkeit zeigen. Vielmehr dürfte das verschiedene Verhalten der Fumarsäure und der Maleïnsäure auf der verschiedenen Stellung der Carboxylgruppen beruhen, indem die Formel $CH_2 : C(CO_2H)_2$ die Maleïnsäure mehr den Alkylenen annähert. Für die Bindung der beiden Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom spricht ebenfalls das Maleïnsäureanhydrid.

Giebt man aber auch die Existenz einer Säure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ C.CO_2H \end{matrix}$ zu, so muss jedenfalls auch die Säure $CH_2 : C(CO_2H)_2$ als möglich erscheinen; es würde daher drei isomere Körper geben, deren Existenz zuerst festzustellen ist.

Daraus ergiebt sich, dass die alte, meist angenommene Formel der Maleïnsäure nicht auf dem „Dogma"[2]) der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs beruht, son-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 128, und Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 835, und **12**, 252.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 99.

dern vielmehr auf den wohlbegründeten Regeln einer strengen Induction: Hypothesen, die nur wenige Thatsachen umfassen, mit zahlreichen andern aber nicht vereinbar sind, sind nicht statthaft. Nicht in der Annahme von zweiwerthigen Kohlenstoffatomen werden die Anomalien der Structurchemie Lösung finden, sondern viel eher auf dem von Le Bel und van't Hoff in so scharfsinniger Weise betretenen Wege.

Vor allem aber kommt es darauf an, neues factisches Material in dieser Richtung zu sammeln, und übernahm es daher Herr Barisch, die der Maleïnsäure und Fumarsäure entsprechenden Verbindungen in der Benzolreihe darzustellen. Zugleich mussten die beiden Monobromzimmtsäuren einigermaassen untersucht werden.

Ein Weg zur Synthese der ungesättigten Dicarbonsäuren $C_6H_5 . C_2H(CO_2H)_2$ war durch die zuerst von Glaser dargestellten Monobromzimmtsäuren gegeben. Dieselben stehen zu einander in derselben Beziehung, wie die zwei theoretisch möglichen Bromacrylsäuren, und konnte man erwarten, durch Ersetzung der Bromatome durch Carboxylgruppen die Analoga der Maleïn- und Fumarsäure zu gewinnen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad \| \\ \quad CBr \\ \quad | \\ \quad CO_2H \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad \| \\ \quad C . CO_2H \\ \quad | \\ \quad CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad \| \\ \quad C \begin{array}{l} / CO_2H \\ \backslash CO_2H \end{array} \end{array}$$

α-Bromzimmtsäure. Phenylmaleïnsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CBr \\ \quad \| \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CO_2H \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . C . CO_2H \\ \quad \| \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . C . CO_2H \\ \quad \quad \| \\ \quad \quad CH . CO_2H \end{array}$$

β-Bromzimmtsäure. Phenylfumarsäure.

Darstellung der Monobromzimmtsäuren. Das als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Säuren dienende Zimmtsäuredibromid wurde von Glaser[1]) durch Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure dargestellt. Zweckmässiger erweist es sich, wie in ähnlichen Fällen, die gepulverte Zimmtsäure zuerst in Schwefelkohlenstoff theilweise zu lösen und dann die berechnete Menge Brom allmählig

1) Ann. Chem. Pharm. **143**, 330.

hinzuzufügen. Nach 24 Stunden ist bei wiederholtem Schütteln der geschlossenen Flasche die Umsetzung nahezu vollendet. Bei Anwendung trockener Materialien und Vermeidung von Erwärmung findet nur geringe HBr-Entwickelung statt und resultirt nahezu die theoretische Ausbeute. Das schwer lösliche Dibromid scheidet sich gallertartig aus und bildet, auf dem Filter abgesaugt und getrocknet, ein ganz weisses amorphes Pulver. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird es ganz rein in Form glänzender Blättchen erhalten. Dieselben schmelzen bei 201° unter Zersetzung. Die Brombestimmung bestätigte die Reinheit der Substanz; dieselbe wurde, wie auch meistens in der Folge, durch Glühen der Substanz mit Kalk und Titriren mit Silbernitrat nach der vorzüglichen Methode von Volhard ausgeführt.

Die Gewinnung der Monobromzimmtsäuren geschah nach dem von Glaser angegebenen Verfahren. Je 50 Grm. Zimmtsäuredibromid wurden in heissem Alkohol gelöst, und die berechnete Menge (2 Aequiv.) alkoholischer Kalilösung zugefügt; es findet eine heftige Einwirkung statt, die zweckmässig nicht zu sehr gemässigt wird. Die alkalisch reagirende Lösung, welche beim Erkalten erstarrt, wird in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt und zur Vertreibung des Alkohols eingedampft. Hierbei wurde stets die Ausscheidung eines schweren Oeles in beträchtlicher Menge beobachtet, während (nach Glaser) nach völligem Eindampfen und Aufnehmen in Wasser nur eine geringe Menge Harz zurückbleibt. Dieses Oel erwies sich, wie später gezeigt wird, als β-Bromstyrol.

Die von Bromstyrol abfiltrirte Lösung enthält die Kaliumsalze der beiden Monobromzimmtsäuren. Um zu constatiren, dass ausser denselben keine andere Säure (Phenylpropiolsäure) entstanden sei, wurde ein Theil der Lösung mit Salzsäure völlig ausgefällt, das ausgeschiedene Säuregemenge aus Wasser umkrystallisirt und der Bromgehalt bestimmt.

0,2341 Grm. Substanz erforderten 16,0 Ccm. Silberlösung (1 Ccm. = 0,006924 Grm. Ag), entsprechend 0,08206 Grm. Brom.

	Berechnet für $C_9H_7BrO_2$.	Gefunden.
Br	35,24 %	35,05 %

Demnach war ausser den Monobromzimmtsäuren keine andere Säure in einiger Menge entstanden.

Zur Trennung der beiden Monobromzimmtsäuren benützt Glaser theils die Ammoniumsalze, theils die verschiedene Fällbarkeit der Säuren aus ihren Salzlösungen. Die α-Säure bildet ein schwerlösliches Ammoniumsalz, mittelst welches sie leicht in reinem Zustande erhalten werden kann, während das Salz der β-Säure nicht krystallisirt. Aus der wässerigen Lösung der Alkalisalze der Bromzimmtsäure wird durch Salzsäure zuerst die α-Säure, dann ein öliges Gemenge beider Säuren und zuletzt wieder feste β-Säure gefällt. Es wurde in gleicher Weise verfahren, wobei die β-Säure in beträchtlich grösserer Menge resultirte, als die α-Säure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden die beiden Säuren gereinigt, und die von Glaser angegebenen Eigenschaften genau bestätigt gefunden. Die α-Bromzimmtsäure krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 131° schmelzen; die β-Säure bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 120°.

Ueber das Bromstyrol. Wie erwähnt scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Kaliumsalze der rohen Bromzimmtsäuren ein Oel aus. Zur Reinigung wurde dasselbe mit Wasserdampf überdestillirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es resultirte ein bei 117—118°, nur unter geringer HBr-Entwickelung siedendes Oel, das schwach gelblich gefärbt war und einen hyacinthähnlichen Geruch besass. Die Brombestimmung bestätigte es als Monobromstyrol.

0,3981 Grm. gaben 0,4098 Grm. AgBr = 0,1744 Grm. Brom.

Berechnet für C_8H_7Br.		Gefunden.
Br	43,71 %	43,53 %

Die Bildung des Monobromstyrols ist wahrscheinlich durch eine Spaltung der Bromzimmtsäuren, oder einer derselben, in neutraler oder alkalischer Lösung zu erklären:

$$C_6H_5 . C_2HBr . CO_2K + H_2O = C_6H_5 . C_2H_2Br + CO_3KH.$$

Diese Umsetzung wird durch die Beobachtung bestätigt, dass die anfangs neutrale Lösung beim Eindampfen stark alkalisch wird. Man vermeidet die Zersetzung grösstentheils,

wenn die Lösung beim Eindampfen stets neutral oder schwach sauer gehalten wird.

Es erübrigte noch die Structur des so erhaltenen Bromstyrols festzustellen. Bis jetzt sind zwei Monobrom- resp. Monochlorstyrole beschrieben worden. Das α-Bromstyrol, aus Styrolbromid $C_6H_5 . C_2H_3Br_2$ entstehend, besitzt einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und zersetzt sich beim Destilliren. Das β-Bromstyrol wurde von Glaser[1]) aus Zimmtsäuredibromid (Dibromhydrozimmtsäure) durch Kochen mit Wasser als ein hellgelbes, nach Hyacinthen riechendes Oel erhalten, das völlig unzersetzt bei 228° siedet. Demnach konnte das bei 217—218° unter geringer HBr-Entwickelung siedende Bromstyrol ein drittes Isomeres darstellen; wahrscheinlich war es aber, da die sonstigen physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, dass dasselbe mit dem Glaser'schen Monobromstyrol identisch ist, und nur der Siedepunkt von letzterem irrthümlich angegeben worden. In der That ist diese Vermuthung in letzter Zeit, nachdem diese Untersuchung schon abgeschlossen war, von Fittig und Binder[2]) bestätigt worden. Dieselben fanden, dass das aus Zimmtsäuredibromid nach Glaser entstehende β-Bromstyrol unter geringer Zersetzung bei 219—221° siedet.

Da dieses Monobromstyrol, wie später entwickelt, die Structur $C_6H_5 . CBr : CH_2$ besitzt, so kann dasselbe bei der oben erwähnten Gewinnung nur aus der Bromzimmtsäure $C_6H_5 . CBr . CH . CO_2H$ (die α-Säure von Glaser) entstanden sein. Es stimmt damit überein, dass die α-Säure in geringerer Menge, als die β-Säure erhalten wurde.

Ueberführung der Monobromzimmtsäuren in Phenylpropiolsäure. Durch Kochen der α-Bromzimmtsäure (bei 131° schmelzend) mit concentrirter alkoholischer Kalilösung erhielt Glaser[3]) durch Abspaltung von HBr die Phenylpropiolsäure $C_6H_5 . C \equiv C . CO_2H$. Dieselbe Säure gewann er durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd

---

1) Ann. Chem. Pharm. **154,** 168.
2) Das. **195,** 142.
3) Das. **154,** 146.

auf β-Bromstyrol. Aus der isomeren β-Bromzimmtsäure (bei 120° schmelzend) erhielt Glaser durch Kochen mit alkoholischem Kali eine ölige Säure, von deren weiteren Untersuchung er Abstand nahm, da Erlenmeyer schon früher sich die Ausführung dieser Reaction vorbehalten hatte. Da indessen bis jetzt nichts weiteres hierüber bekannt geworden und es von grossem Interesse war zu constatiren, ob wirklich aus der β-Bromzimmtsäure eine isomere ölige Phenylpropiolsäure entsteht, deren Existenz mit den jetzigen Structurformeln nicht zu vereinigen wäre, — so erschien es erwünscht, obgleich das nicht im eigentlichen Plan der Arbeit lag, diese Angaben zu controlliren.

30 Gr. der reinen β-Bromzimmtsäure wurden in kochendem Alkohol gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge (2 Aeq.) alkoholisches Kali zugefügt und am Rückflusskühler 8 Stunden gekocht, bis die Umsetzung vollendet war. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt; die ausgeschiedene halbfeste Masse dann zur Reinigung mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat war milchig getrübt und erfüllte sich beim Erkalten mit langen weissen Nadeln, die sich als reine Phenylpropiolsäure erwiesen. Dieselbe schmolz genau bei 137°; die Analyse bestätigte genau die Zusammensetzung $C_9H_6O_2$. Mit Wasserdampf ist die Phenylpropiolsäure ziemlich schwer flüchtig. In der wässerigen Mutterlauge, wie auch in dem nicht mit Wasser übergegangenen Rückstande, konnte ausser Phenylpropiolsäure keine andere Säure nachgewiesen werden.

Mithin entsteht sowohl aus α- wie auch aus β-Monobromzimmtsäure, wie es die Structurformeln erwarten lassen, ein und dieselbe Phenylpropiolsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH:CBr.CO_2H \\ C_6H_5.CBr:CH.CO_2H \end{matrix}\right\} \text{geben } C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H.$$

Ueber die Structur der zwei Monobromstyrole und Monobromzimmtsäuren. Die Structur der beiden bekannten Monobrom- und Monochlorstyrole ist ziemlich sicher festgestellt entsprechend den zwei möglichen Formeln

$$\underset{\alpha\text{-Derivate}}{C_6H_5.CH:CHX} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Derivate.}}{C_6H_5.CX:CH_2}$$

Die α-Derivate besitzen einen stechenden Geruch, sind nicht unzersetzt destillirbar und zeigen einen leichten Austausch des Halogens gegen andere Gruppen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali giebt das α-Bromstyrol Phenylacetylen $C_6H_5.C\vdots CH$ (Glaser), durch Einwirkung von Natrium und CO_2 entsteht Zimmtsäure (Swarts). Die β-Derivate destilliren unzersetzt, riechen hyacinthenähnlich, und sind die Halogenatome meist nicht reactionsfähig. Sowohl β-Chlor-, als auch β-Bromstyrol reagiren nicht mit alkoholischem Kali oder Cyankalium selbst bei 200—250° (Glaser). Durch Einwirkung von Natrium und CO_2 entsteht aus β-Bromstyrol nicht die zu erwartende Atropasäure $C_6H_5.C(CO_2H):CH_2$, sondern durch moleculare Umlagerung Zimmtsäure.

Es zeigt sich bei diesen Reactionen, dass die endständigen Halogenatome leicht reagiren, die mittelständigen dagegen nicht, — ähnlich wie Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ und Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ sich verschieden gegen Cyankalium verhalten[1]. In dieser Beziehung sind noch zwei ältere Angaben von Interesse, die ein ähnliches Verhalten der substituirten Aethylbenzole erweisen. Das α-Chloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ reagirt leicht mit Cyankalium und giebt Hydrozimmtsäure[2], wogegen das β-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$ auf Cyankalium nicht einwirkt[3].

In Betreff der Structur der zwei Monobromzimmtsäuren liegen bis jetzt keine experimentellen Angaben vor. Glaser bezeichnet die bei 130° schmelzende als α-Säure, die bei 120° schmelzende als β-Säure, ohne sich darüber auszusprechen, welche der beiden theoretisch möglichen Formeln

1) $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$ (α-Derivat) 2) $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$ (β-Derivat)

ihnen zukommen. Zur Entscheidung dieser Frage konnten bis jetzt noch keine sicheren Thatsachen gewonnen werden, es sei denn die wahrscheinliche Bildung des β-Bromstyrols

---

1) Claus, Ann. Chem. Pharm. **191**, 49.
2) Fittig, das. **156**, 246.
3) Thorpe, Lieb. Jahresber. 1869, S. 413.

$C_6H_5.CBr:CH_2$ aus der bei 131° schmelzenden Säure, welche in geringerer Menge gewonnen wurde (siehe oben). Doch lassen sich aus den Eigenschaften der Säuren ziemlich sichere Analogieschlüsse ziehen.

1) Von allen bis jetzt bekannten monosubstituirten Säuren zeigen diejenigen, in welchen das Halogenatom und die Carboxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden sind und welche man durchgehends als α-Derivate bezeichnet, einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die β-, γ- etc. Derivate, in denen die Halogenatome von der Carboxylgruppe entfernter stehen. So schmelzen alle α-Halogenpropionsäuren niedriger als die β-Halogenpropionsäuren; in gleicher Weise verhalten sich die α- und β-Derivate der Acrylsäure:

$CH_2:CCl.CO_2H$	$CHCl:CH.CO_2H$
α-Chloracrylsäure.	β-Chloracrylsäure.

Man darf daher die bei 120° schmelzende Monobromzimmtsäure (von Glaser als β-Säure bezeichnet) als α-Säure, entsprechend der Formel 1 (vor. S.), auffassen, — die bei 131° schmelzende dagegen (von Glaser als α-Säure bezeichnet) als β-Monobromzimmtsäure, entsprechend der Formel 2.

2) Alle α-Derivate sind leichter reactionsfähig und häufig befähigt, in β-Derivate sich umzulagern. Ausser einigen anderen Fällen kann hierfür die Umlagerung der Maleïnsäure in Fumarsäure angeführt werden, welche man als α- und β-Carboxylacrylsäuren auffassen kann:

$CH_2:CH.CO_2H$ Acrylsäure.	$CH_2:\underset{|}{C}.CO_2H$ / CO_2H	α-Carboxylacrylsäure oder Maleïnsäure.
	$\underset{|}{CH}:CH.CO_2H$ / CO_2H	β-Carboxylacrylsäure oder Fumarsäure.

In gleicher Weise lagert sich, wie Fittig und Anschütz[1]) gefunden, die Chlormaleinsäure in Chlorfumarsäure um. Die bei 120° schmelzende Bromzimmtsäure geht nun, wie schon Glaser gefunden[2]), beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ-Säure in die bei 130° schmelzende Säure über. Diese Umlagerung geht, wie später gezeigt wird, selbst beim

[1]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 77.

[2]) Das. **154**, 146.

Aetherificiren der Säure vollständig vor sich. Mithin darf auch diesem Verhalten nach die bei 120° schmelzende Säure als α-Monobromzimmtsäure, $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$, aufgefasst werden, — zumal da dieselbe auch leichter reagirt (Phenylpropiolsäure giebt), als die bei 130° schmelzende Säure.

3) Andere Formeln für die zwei Monobromzimmtsäuren sind nicht möglich, auch wenn man, mit Fittig die Existenz zweiwerthiger Kohlenstoffatome annehmend, der Zimmtsäure die Formel $C_6H_5.C.CH_2.CO_2H$ oder $C_6H_5.CH_2.C.CO_2H$ zuschreibt. In diesem Falle könnte von dem Zimmtsäuredibromid nur eine Bromzimmtsäure deriviren.

Ueberführung der Monobromzimmtsäuren in Dicarbonsäuren.

Zur Gewinnung der Dicarbonsäuren erschien es geboten, zuerst die Aether der Bromzimmtsäuren darzustellen; alsdann war der Uebergang entweder durch Einwirkung von Natrium und CO_2 oder mittelst Cyankalium gegeben.

Darstellung der Aethylester der Bromzimmtsäuren. Dieselbe gelingt leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säuren in absolutem Alkohol (4 Thle.); eine Addition von HCl, wie sie zuweilen bei ungesättigten Säuren wahrgenommen ist, findet hierbei nicht statt. Doch ist die Aetherificirung auch bei längerem Erhitzen und Einleiten von HCl stets sehr unvollkommen; ein Theil der Säuren bleibt unverändert. Die durch Wasser als Oele abgeschiedenen Ester wurden daher mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, um die freien Säuren zu entziehen, alsdann mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ein Versuch, eine vollständigere Aetherificirung durch Erhitzen der Säuren mit Alkohol und etwas Schwefelsäure zu erzielen, gab ein noch ungünstigeres Resultat. Die so dargestellten, getrockneten Aether erwiesen sich den Brombestimmungen nach hinreichend rein:

0,2411 Grm. des α-Aethers gaben 0,1738 Grm. AgBr.
0,2870 Grm. des β-Aethers gaben 0,2111 Grm. AgBr.

Berechn. für $C_9H_6BrO_2.C_2H_5$.		Gefunden. 1.	2.
Br	31,37 %	31,4 %	31,3 %

Da aber bei der Behandlung der Bromzimmtsäureester mit Cyankalium sich ergab, dass aus beiden ein und dieselbe Dicarbonsäure gebildet wird, so war eine nähere Untersuchung der Ester geboten. Sie wurden daher der Destillation unterworfen, um ihre Siedepunkte zu finden; hierbei findet (wenn die Ester keine freie Säure enthalten) nur eine geringe Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde sowohl aus dem α- wie aus dem β-Ester eine bei 290°—292° siedende Fraction gewonnen, die mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, sich der Brombestimmung nach als Monobromzimmtsäureester erwiesen.

Es war somit wahrscheinlich, dass beide Ester identisch seien, und dass die eine Säure bei ihrer Aetherificirung eine moleculare Umlagerung erlitten habe. Zur Prüfung dieser Vermuthung war es geboten, die Säuren aus den Estern wieder zu regeneriren. Dieselben wurden einzeln in Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge alkoholischem Kali verseift, um einer eventuellen weiteren Umwandlung der Monobromzimmtsäuren in Phenylpropiolsäure vorzubeugen. Beim Zufügen der Kalilösung findet sogleich unter Selbsterwärmung Einwirkung statt, und die Flüssigkeit erstarrt zu einer weissen Masse der Kalisalze. Dieselben wurden in Wasser gelöst, von einer geringen Menge unverseiften Aethers abfiltrirt, mit Salzsäure gefällt, und die abgeschiedenen Säuren umkrystallisirt.

Es wurde so aus dem Ester der β-Bromzimmtsäure (bei 130° schmelzend)[1]) unveränderte β-Bromzimmtsäure erhalten; dieselbe schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 130°. Aus dem Ester der ursprünglichen α-Bromzimmtsäure (bei 120° schmelzend) wurde ebenfalls ganz reine β-Bromzimmtsäure abgeschieden. *Mithin war die α-Säure bei ihrer Aetherificirung in die β-Säure übergegangen.* Nach Glaser findet diese Umwandlung, wie erwähnt, beim Destilliren und beim Erhitzen mit HJ-Säure statt; es scheint aber interessant, dass dieselbe schon beim Aetherificiren vor sich geht.

---

[1]) Die Bezeichnungen α- und β- haben hier und in der Folge nicht mehr die Glaser'sche Bedeutung, vergl. S. 179.

Dass die Umlagerung nicht erst beim Destilliren des Esters, sondern schon bei seiner Darstellung aus der α-Säure stattfindet, wurde dadurch bewiesen, dass auch der nicht destillirte Aether beim Verseifen β-Bromzimmtsäure giebt. Ferner erwies sich auch die beim Aetherificiren der α-Säure unveränderte Säure, welche durch Schütteln des Aethers mit Natriumcarbonatlösung gewonnen wurde, als β-Bromzimmtsäure. Mithin konnte man nicht erwarten, aus den zwei Bromzimmtsäuren, mittelst der Aether, zwei verschiedene Dicarbonsäuren zu gewinnen, wie auch der Versuch ein und dieselbe Dicarbonsäure ergeben hat. Es sind Versuche in Angriff genommen, um zu entscheiden, ob mittelst der Silbersalze der zwei Bromzimmtsäuren durch Einwirkung von Aethyljodid zwei verschiedene Ester zu gewinnen sind.

Ueberführung des β-Bromzimmtsäureesters in Phenylfumarsäure. Versuche, die Ueberführung durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den in Benzol oder Toluol gelösten Bromzimmtsäureester zu bewerkstelligen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate; es fand entweder keine Einwirkung oder völlige Zersetzung statt. Es wurde daher die Reaction mittelst Cyankalium ausgeführt. Anfangs wurden die Ester der α- und β-Bromzimmtsäure unterschieden; da aber aus beiden dieselbe Dicarbonsäure resultirte, und es sich herausgestellt hatte, dass nur ein Ester vorlag, so wird bei den folgenden Versuchen diese Unterscheidung nicht weiter erwähnt.

Je 5 Grm. des β-Bromzimmtsäureesters wurden mit etwas mehr als der äquivalenten Menge reinen Cyankaliums und absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150° während 8 Stunden erhitzt. Es scheidet sich viel Bromkalium ab, und die Flüssigkeit ist dunkel gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre findet nur geringer Druck statt. Das Product wird mit alkoholischer Kalilösung gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, dann in Wasser gegossen, der Alkohol verdampft, und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Es scheidet sich ein dunkel gefärbtes Harz in beträchtlicher Menge aus. Um in demselben eine eventuell gebildete schwer lösliche Säure nachzuweisen, wurde es mit Natriumcarbonatlösung behan-

delt. Es löst sich darin nur in geringer Menge auf, und durch Salzsäure werden nur harzige Flocken gefällt. Die neue Säure konnte daher nur in dem vom Harze getrennten, schwach gelblich gefärbten Filtrate enthalten sein. Es wurde daher auf dem Wasserbade concentrirt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine krystallinische, gelblich gefärbte Masse. Dieselbe wurde in warmem Wasser gelöst und im Wasserbade verdunstet. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich eine weisse, aus kleinen Wärzchen gebildete Krystallmasse aus, welche die Phenylfumarsäure darstellt. Beim weiteren Eindunsten der Mutterlauge scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus, die eine in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirbare Säure darstellt; dieselbe wurde ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht. Die krystallinische Säure wurde mehrmals aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt und stets in Form pulveriger Warzen erhalten. Dieselbe ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, wenig in kaltem, sehr leicht aber in warmem Wasser. Ihr Schmelzpunkt, von verschiedenen Bereitungen, wurde constant bei 161° gefunden. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab die Formel $C_{10}H_8O_4$.

1) 0,2788 Grm. gaben 0,6402 Grm. CO_2 und 0,120 Grm. H_2O.
2) 0,2252 Grm. gaben 0,5223 Grm. CO_2 und 0,1002 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4$.			Gefunden. 1.	2.
C_{10}	120	62,50 %	62,62	62,88
H_8	8	4,17 „	4,76	4,90
O_4	64	33,33 „	—	—
	192	100,00 .		

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat wurde das Silbersalz als weisses, amorphes Pulver erhalten, das bis 110° erhitzt unverändert blieb.

1) 0,2385 Grm. gaben 0,1270 Grm. Ag = 53,25 %.
2) 0,3558 Grm. gaben 0,1880 Grm. Ag = 53,0 „
Die Formel $C_{10}H_6Ag_2O_4$ verlangt 53,2 % Ag.

Das Barium- und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich und werden daher aus neutraler Lösung durch Chlor-

calcium und Chlorbarium nicht gefällt. Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die Säure mit Bariumcarbonat gekocht und die Lösung eingedunstet. Es schied sich in schuppigen Blättchen aus. Dieselben wurden zuerst über Schwefelsäure und dann bei 110° getrocknet, wobei sie kein Krystallwasser verloren.

1) 0,3539 Grm. gaben 0,2099 Grm. $BaCO_3$ = 41,3 % Ba.
2) 0,4220 Grm. gaben 0,2530 Grm. $BaCO_3$ = 41,7 „ Ba.
Die Formel $C_{10}H_6BaO_4$ verlangt 41,89 % Ba.

Mithin ergiebt die Analyse sowohl der freien Säure, als auch des Barium- und Silbersalzes, dass die bei 161° schmelzende Säure die ungesättigte Dicarbonsäure $C_6H_5 . C_2H(CO_2H)_2$ darstellt. Da dieselbe aus der β-Bromzimmtsäure entstanden ist, welche wahrscheinlich die Structur $C_6H_5 . CBr : CH . CO_2H$ besitzt, so kann sie als Phenylfumarsäure $\begin{array}{l} C_6H_5 . C . CO_2H \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH . CO_2H \end{array}$ aufgefasst werden.

Die weitere Untersuchung der Säure wird fortgesetzt; desgleichen soll versucht werden, die isomere Phenylmaleïnsäure aus der α-Bromzimmtsäure zu gewinnen.

---

4. Ueber einige Derivate des Epichlorhydrins;

von **M. Breslauer.**

Das Epichlorhydrin bietet wegen seiner sonst nur selten vorkommenden Atomgruppirung ein beträchtliches Interesse. Die volle Analogie desselben mit dem Aethylenoxyd lässt keinen Zweifel darüber, dass ihm eine ähnliche Constitution zukommt, welche in der gegenwärtig wohl allgemein angenommenen Formel $\begin{array}{c} CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2Cl \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{array}$ Ausdruck findet. Diese Analogie bestätigt sich auch in dem, wenn auch nur schwachen basischen Charakter des Epichlorhydrins, indem es, wie Darmstädter[1]) gezeigt hat, aus einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid Eisenoxydhydrat fällt. Diese Beobachtung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 119.

wurde vollständig bestätigt gefunden. Fügt man zu der Eisenchloridlösung Epichlorhydrin, so färbt sich die Lösung bald dunkel und erstarrt nach einiger Zeit zu einer Gallerte von Eisenoxydhydrat; alles Eisen ist aus der Lösung gefällt. Die Fällung findet auch in wässriger Eisenchloridlösung statt, indem das Epichlorhydrin sich beim Schütteln leicht auflöst. In gleicher Weise wird aus Aluminiumchlorid Thonerde gefällt. Fügt man zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Kupferchlorid Epichlorhydrin und erwärmt, so wird sehr bald Kupferoxychlorid gefällt.

Durch Ersetzung des Chlors mittelst anderer Gruppen lassen sich vom Epichlorhydrin Derivate ableiten, die wegen der gleichen Sauerstoffverkettung von Interesse sind. Es gehören hierher der Essigsäureäther, der Epihydrinalkohol (Glycid) und die Epihydrincarbonsäure von Patzschke.[1])

Essigsäureepihydrinäther, $C_3H_5O.O.C_2H_3O$. V. v. Richter hat gezeigt[2]), dass während trocknes Natriumacetat auf Epichlorhydrin nicht einwirkt, die Reaction bei Gegenwart von absolutem Alkohol nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_3H_5OCl + C_2H_3O_2Na + C_2H_5.OH = C_3H_5O.OH + C_2H_3O_2.C_2H_5 + NaCl;$$

es entsteht Essigsäureäthyläther, und der primär gebildete Epihydrinalkohol (Glycid) condensirt sich zu Polyglyciden. v. Gegerfelt giebt in einer kurzen Notiz[3]) an, dass er durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Epichlorhydrin den Essigsäureepihydrinäther als eine bei 168°—169° siedende Flüssigkeit erhalten habe; zugleich entstand ein bei 266°—268° siedendes Product, das er für Glycerintriacetin $C_3H_5.(O.C_2H_3O)_3$ hält. Andererseits erhielt Laufer[4]) durch Einwirkung von Silberacetat auf Epichlorhydrin ein bei 250°—253° siedendes Oel, das nach ihm Glycerindiacetin $C_3H_5(OH)(O.C_2H_3O)_2$ darstellt (der Siedepunkt des Diacetins wird meist zu 280°

1) Dies. Journ. [2] **7**, 295.
2) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 677.
3) Bull. Soc. chim. **23**, 160.
4) Jenaer Zeitschr. **10**, 2. Suppl. S. 141.

angegeben). Er schliesst aus seinen Versuchen, dass es nicht nicht möglich wäre, im Epichlorhydrin das Chlor durch einwerthige Radicale glatt zu ersetzen.

Die verschiedenen Resultate, die v. Gegerfelt und V. v. Richter erhielten, je nachdem Kalium- oder Natriumacetat angewandt wurde, liessen auf eine schon mehrfach beobachtete verschiedene Wirkungsweise der Kalium- und Natriumverbindung schliessen, und erschien es daher von Interesse, die Angabe von v. Gegerfelt zu constatiren.

Ueber die Bereitungsweise des Epihydrinessigsäureäthers sind von v. Gegerfelt keine nähere Angaben gemacht worden; erst nach mehrfachen Versuchen gelang es, denselben darzustellen. Es ergab sich, dass, während die Reaction im Wasserbade nicht eintritt, ein plötzliches starkes und zu andauerndes Erhitzen (im zugeschmolzenen Rohre auf 150°) die Bildung von höheren Condensationsproducten und von Acroleïn veranlasst; ferner muss jede Feuchtigkeit völlig ausgeschlossen sein. Eine reichlichere Ausbeute ergab sich nur bei folgendem Verfahren. Fein gepulvertes und völlig trocknes Kaliumacetat wird mit der äquivalenten Menge Epichlorhydrin in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler im Oelbade erhitzt. Die Temperatur muss anfangs längere Zeit auf 110°—115° eingehalten und dann erst allmählich mit dem Vorschreiten der Umsetzung auf 150° gesteigert werden. Die Reaction zeigt sich bald an der Bildung von Chlornatrium und wird nach etwa 20 Stunden beendet; längeres und höheres Erhitzen führt zu hoch siedenden Condensationsproducten. Das breiige Product wird mit absolutem Aether ausgezogen, und der ätherische Rückstand fractionirt. Es resultirten zwei constant siedende Fractionen, die eine bei 164°—168°, die andere bei 258°—261° siedend; letzteres Product entsteht in um so grösserer Menge, je höher und länger erhitzt wurde. Der bei 164°—168° siedende Körper erwies sich als der von v. Gegerfelt beschriebene Essigsäureepihydrinäther.

1) 0,2916 Grm. gaben 0,5460 Grm. CO_2 und 0,1827 Grm. H_2O.

2) 0,3370 Grm. gaben 0,6375 Grm. CO_2 und 0,2145 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_3H_5O.O.C_2H_3O$.			Gefunden. 1.	2.
C_5	60	51,73	51,06	51,61
H_8	8	6,89	6,96	7,07
O_3	48	41,38	—	—
		100,00		

Der Epihydrinester bildet eine bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch; in Wasser unlöslich, mischt er sich mit Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht wurde bei 20° zu 1,129 (Wasser bei 20°) gefunden. Er zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft, aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber zu reduciren; es entsteht hierbei wahrscheinlich zuerst Epihydrinalkohol, der, wie später gezeigt wird, ebenfalls reducirend wirkt. Dieses Reductionsvermögen steht mit der Atomgruppirung in Zusammenhang und erinnert an das gleiche Verhalten des Benzoylcarbinols.[1]) In den beiden Atomgruppirungen

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} \!\!>\! O \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Epihydrinalkohol Benzoylcarbinol

ist die primäre Alkoholgruppe $CH_2.OH$ unter dem Einfluss des zweiten Sauerstoffatoms leicht oxydirbar.

Neben dem Essigsäureepihydrinäther wurde, wie oben erwähnt, ein bei 258°—261° siedendes Oel erhalten. Nach v. Gegerfelt siedet das Nebenproduct bei 268° und soll Glycerintriacetin $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$ darstellen; der Siedepunkt des letzteren liegt zwar bei derselben Temperatur, seine Bildung indessen bei der gegebenen Reaction wäre kaum zu deuten. Die Analyse ergab für das erhaltene Oel dieselbe Zusammensetzung, wie für den Epihydrinessigsäureäther:

1) 0,374 Grm. gaben 0,706 Grm. CO_2 und 0,236 Grm. H_2O, entsprechend 51,4 % C und 7,0 % H.

2) 0,325 Grm. gaben 0,612 Grm. CO_2 und 0,202 Grm. H_2O, entsprechend 51,3 % C und 6,9 % H.

---

[1]) Hunaeus und Zincke, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1488.

Berechnet für	
$(C_3H_5O.O.C_2H_3O)_2$.	$C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$.
51,7 % C	49,6 % C
6,9 „ H	6,4 „ H

Mithin ist der gegen 260° siedende Körper als ein polymerer Essigsäure-Epihydrinäther zu betrachten. Eine Bestätigung hierfür bietet der Umstand, dass der Körper durch längeres und hohes Erhitzen in reichlicherer Menge gebildet wird; ferner wurde derselbe durch Verseifen in Diglycid $(C_3H_5O.OH)_2$ überführt. Sein spec. Gewicht wurde bei 20° zu 1,204 gefunden, während für Glycerintriacetin das spec. Gewicht 1,174 angeführt wird.

Epihydrinalkohol (Glycid). Durch Verseifen des Essigsäureaethers erhielt v. Gegerfelt den Epihydrinalkohol als eine bei 161°—163° siedende Flüssigkeit. Bei Wiederholung dieser Reaction wurde gefunden, dass Aetznatron und Aetzkali schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch auf den Ester einwirken. Es ist daher geboten, denselben mit absolutem Aethyläther zu verdünnen und dann gepulvertes Alkali sehr allmählich unter Abkühlen zuzufügen; zur Vollendung der Reaction erwärmt man zuletzt einige Zeit im Wasserbade. Das Product wird mit Aether ausgezogen und die Lösung verdampft. Hierbei ergab es sich, dass bei Anwendung von Aetzkali nur Glycerin entsteht. Dagegen konnte mittelst Aetznatron in der That der zuerst von v. Gegerfelt erhaltene Epihydrinalkohol gewonnen werden. Die verschiedene Wirkung des Aetzkali und Aetznatron auf den Essigsäure-Epihydrinäther erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass das gebildete Natriumacetat, welches bekanntlich stark Wasser entziehend wirkt, die weitere Umwandlung des Epihydrinalkohols in Glycerin durch Spuren von Feuchtigkeit verhindert.

Der Epihydrinalkohol $C_3H_5O.OH$, von Reboul Glycid genannt, bildet eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit, die bei 160° siedet und sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löst. Mit Wasser erhitzt bildet er Glycerin. Aus ammoniakalischer Silberlösung reducirt er, wie erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Silber.

Aus dem polymeren Essigsäure-Epihydrinäther wurde in gleicher Weise durch Verseifen mit Aetznatron eine bei 250°—255° siedende Flüssigkeit erhalten, die sich mit dem schon mehrfach dargestellten Diglycid $(C_3H_5O.OH)_2$ als identisch erwies.

0,3350 Grm. gaben 0,5869 Grm. CO_2 und 0,0214 Grm. H_2O, entsprechend 47,7 % C und 8,6 % H.

Berechnet für $(C_3H_5O.OH)_n$ 48,6 % C und 8,1 % H.

Die Condensation der Epihydringruppe entspricht ganz der mittelst des Bromides bewirkten Umwandlung von Aethylenoxyd in Diäthylenoxyd.

Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin;

von **V. v. Richter.**

Das Epichlorhydrin ist isomer mit dem Monochloraceton und mit einem Körper C_3H_5ClO, den Barbaglia durch Einwirkung von Chlor auf Isobutylaldehyd erhielt.[1]) Aus diesem Chlorproduct stellte Barbaglia durch Kochen mit Salpetersäure eine interessante krystallinische Substanz dar, von der empirischen Zusammensetzung $C_3H_4ClNO_2$, welche nach ihm möglicher Weise als eine Nitrosoverbindung aufzufassen ist.

Es erschien von Interesse, zu versuchen, ob nicht aus dem isomeren Epichlorhydrin eine ähnliche Substanz erhalten werden kann. Es ergab sich, dass, während in der Kälte das von Henry beschriebene[2]) Chlornitro- und Chlordinitrohydrin $C_3H_5Cl(O.NO_2)_2$ gebildet wird, beim Kochen mit Salpetersäure ausschliesslich eine Monochlormilchsäure entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \diagdown \\ | \qquad\; O \\ CH_2 \diagup \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Zur Gewinnung dieser schön krystallisirenden Chlormilchsäure empfiehlt sich folgendes Verfahren. Je 5 Gr. Epichlorhydrin werden in 3—4 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,38 gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Es

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 321.

[2]) Das. **8**, 347.

tritt eine heftige Reaction unter Entwickelung von Nitrodämpfen ein, nach deren Beendigung man noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch von Chlorpikrin auftritt. Das Product wird dann in Wasser gegossen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirt eine dicke Flüssigkeit, die noch immer Chlornitrohydrin enthält und daher in Wasser sich nur theilweise löst. Die wässerige Lösung, abermals mit Aether ausgeschüttelt, giebt einen dicken Syrup, der über Schwefelsäure bald krystallinisch erstarrt.

Die so gewonnene rohe Monochlormilchsäure enthält in geringer Menge Oxalsäure beigemengt, von welcher sie durch Behandeln mit Calciumcarbonat getrennt wird; das lösliche Calciumsalz wird dann mit Schwefelsäure übersättigt, und die Lösung mit Aether extrahirt etc. Die so gereinigte Säure erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse; beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt sie in schön ausgebildeten grossen flachen Prismen. Die Säure ist an der Luft etwas zerfliesslich und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei 77—78°. Die Elementaranalyse bestätigte die Substanz als eine Monochlormilchsäure.

1) 0,4020 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4325 Grm. CO_2 und 0,1500 Grm. H_2O.

2) 0,4012 Grm. gaben 0,4560 Grm. AgCl = 0,1122 Grm. Cl.

	Berechnet für	$C_3H_5ClO_3$.	Gefunden. 1.	2.
C_3	36	28,9 %	29,2	—
H_5	5	4,0 „	4,1	—
Cl	35,5	28,4 „	—	27,9

Die Entstehung der Monochlormilchsäure aus Epichlorhydrin lässt es nicht zweifelhaft, dass ihr die Structurformel $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ zukommt.

Das Calciumsalz der Säure wurde mittelst Calciumcarbonat dargestellt und bildet nach dem Eindampfen der Lösung einen dicken, nicht krystallisirbaren Gummi, der sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz in weissen Flocken ab. Es erwies sich indessen als Calcium-

chlorid-haltig, indem beim Eindampfen des Calciumsalzes eine theilweise Zersetzung eintrat.

Eine Chlormilchsäure von vielleicht derselben Structur ist vor Kurzem von Werigo und Melikoff[1]) durch Erhitzen von Glycerinsäure mit Chlorwasserstoffsäure als ein dicker Syrup erhalten worden. Auch sie fanden, dass das Bariumsalz leicht Zersetzung erleidet.

---

5. Zur Synthese der Ketonsäuren;

von **P. Hofferichter.**

Nachstehende Untersuchung, schon vor längerer Zeit begonnen und abgeschlossen, wurde in der Absicht unternommen, durch Vermittelung der Säurecyanide zur Synthese von Ketonsäuren zu gelangen[2]). Von Gesichtspunkten ausgehend, die damals dargelegt worden, bezweckten sie speciell die Darstellung der Trichloracetylcarbonsäure $CCl_3.CO.CO_2H$ aus der Trichloressigsäure. Seitdem ist von Claisen auf demselben Wege die Benzoylcarbonsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ und die Acetylcarbonsäure $CH_3.CO.CO_2H$, die sich mit der bekannten Brenztraubensäure identisch erwies, dargestellt worden, und kann daher die Gewinnung der Trichloracetylcarbonsäure nur als eine weitere Bestätigung der zuerst von Claisen effectuirten schönen Synthesen dienen.

Darstellung des Trichloracetylcyanides $CCl_3.CO.CN$. Dieselbe wurde zuerst mittelst des Trichloracetylchlorides auszuführen versucht; es erwies sich aber, dass das Chlorid nur äusserst schwierig reagirt. Es wurde mit Cyansilber, Cyanquecksilber und mit den Doppelcyaniden, ohne und mit Verdünnungsmitteln (Aether, Benzol) bei Temperaturen bis zu 250° operirt, — stets aber resultirten nur

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 178.
2) Das. **10**, 682.
3) Vergl. Gal, Ann. Chem. Pharm. **129**, 54.

ganz geringe Mengen des flüssigen Cyanides. Zugleich wurde meist ein weisser krystallinischer Körper erhalten, der bei 140° schmilzt und der Analyse und seinen Eigenschaften nach sich als identisch mit dem später erwähnten festen polymeren Trichloracetylcyanid erwies.

Ein besseres Resultat wurde mittelst des reactionsfähigeren Trichloracetylbromides erhalten. Letzteres wurde durch Einwirkung von Phosphortribromid (2 Mol.) auf reine Trichloressigsäure (3 Mol.) dargestellt. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden aus 450 Grm. Trichloressigsäure 300 Grm. des reinen Bromides, constant bei 139,5 bis 140° siedend erhalten. Dasselbe besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch und raucht stark an der Luft. In Wasser gegossen sinkt es unter und zersetzt sich bald sehr energisch. Sein specif. Gewicht bei 15° wurde zu 1,900 (auf Wasser von 15° bezogen) gefunden.

Das Trichloracetylbromid reagirt mit Cyansilber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch, indem sogleich Bromsilber gebildet wird. Zur Darstellung des Cyanides wurde daher Cyansilber (in aequivalenter Menge) allmählich unter Abkühlen hinzugefügt, und zuletzt längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Da das Destillat sich noch als bromhaltig erwies, so wurde es nochmals mit Cyansilber erhitzt. Während der ganzen Reaction findet keine Gasentwickelung statt. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde das Cyanid als eine constant bei 117—119° siedende Flüssigkeit erhalten; nur ganz geringe Mengen destillirten unterhalb und oberhalb dieser Temperatur.

1) 0,3790 Grm. Substanz gaben, mit Kalk geglüht, 0,956 Grm. $AgCl$ = 0,2365 Grm. Cl.

2) 0,5642 Grm. Substanz gaben 1,4248 Grm. $AgCl$ = 0,3524 Grm. Cl.

3) 0,4190 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,5090 Grm. Platinsalmiak und 0,2250 Grm. Platin = 0,0319 Grm. N.

4) 0,4265 Grm. gaben desgleichen 0,5222 Grm. Platinsalmiak = 0,0327 Grm. N.

5) 0,2535 Grm., mit Cu verbrannt, gaben 0,1910 Grm. CO_2 und Spuren von Wasser.

	Berechnet für $CCl_3.CO.CN$.		Gefunden.		
C_3	36	20,87 %	20,55	—	—
Cl_3	106,5	61,74 „	—	62,40	62,50
N	14	8,11 „	—	7,61	7,66
O	16	9,28 „	—	—	—
		100,00			

Bei der grossen Hygroscopicität des Cyanides und der Schwierigkeit, es völlig vom Bromide zu befreien, ist die Uebereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werthe durchaus erreicht.

Das Trichloracetylcyanid bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmen, blausäureähnlichen Geruch, die Augen stark zu Thränen reizend. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° 1,559. In Aether löst es sich unverändert; mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch unter starker Wärmeentwickelung in Trichloressigsäure und Cyanwasserstoff. Concentrirte Kalilauge zersetzt es nur langsam unter Bildung von Cyankalium und Entwickelung von Ammoniak. Eigenthümlich ist das Verhalten des Cyanides an feuchter Luft. Giesst man einige Tropfen auf ein Uhrgläschen, so erstarren dieselben nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse, die aber sehr bald wieder zu einem Syrup zerfliesst, der auch nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure nicht mehr erstarrt. Versuche, den krystallinischen Körper zu isoliren, geben seiner Zerfliesslichkeit wegen keine constanten Resultate. Die gleiche Umwandlung des Cyanides, durch Aufnahme von Wasser, findet schon beim Destilliren statt, indem die Wände der Vorlage sich mit einen Krystallanflug überziehen. Alle Destillationen müssen daher bei möglichstem Abschluss aller Feuchtigkeit vorgenommen werden. Im zugeschmolzenen Rohr bleibt das Cyanid Monate lang unverändert.

Bei andern Darstellungen des Trichloracetylcyanides wurde zur Vollendung der Umsetzung des Bromides mit Cyansilber im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Das durch Destillation abgeschiedene Cyanid trübte sich beim Erkalten und schied in geringer Menge weisse Krystalle ab,

die durch Zusatz von Wasser vermehrt wurden. Es wurden so circa 6 Grm. des krystallinischen Körpers erhalten. Derselbe mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt zeigte dieselbe Zusammensetzung, wie das flüssige Cyanid.

1) 0,5565 Grm. gaben 1,3865 Grm. AgCl = 61,6 % Cl.

2) 0,3995 Grm. gaben 0,0399 Grm. NH_3 = 8,23 % N.

3) 0,3218 Grm. gaben 0,2431 Grm. CO_2 und Spuren von Wasser, entsprechend 20,6 % C.

Berechnet für $(CCl_3 . CO . CN)_n$: 20,87 % C, 61,74 % Cl und 8,11 % N.

Mithin war neben dem flüssigen Cyanide ein festes polymeres Cyanid entstanden, ähnlich wie auch sonst bei der Darstellung der Säurecyanide feste Polymere erhalten werden. Doch scheint hier die Bildung des festen Körpers von besonderen Bedingungen abzuhängen; bei den unter gewöhnlichem Druck ausgeführten Darstellungen des Cyanides konnte sie nicht wahrgenommen werden.

Das feste Trichloracetylcyanid ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 140° und krystallisirt aus Alkohol-Aether in grossen glänzenden quadratischen Tafeln, die optisch zweiaxig sind und zum rhombischen System gehören. Beim längeren Kochen mit Wasser löst es sich unter Entwickelung von Cyanwasserstoff; mit Kalilauge erwärmt giebt es Ammoniak.

Umwandlung des Trichloracetylcyanides in Trichloracetylcarbonsäure. Da das flüssige Cyanid durch Wasser, wie auch durch Alkalien, unter Blausäure-Abspaltung zerlegt wird, so wurde die Umwandlung in die Säure mittelst Salzsäure ausgeführt.

Es wurde zuerst rauchende Salzsäure von spec. Gewicht 1,2 angewandt und die Substanz mit der doppelten Menge Salzsäure in Glasröhren eingeschmolzen. Nach einiger Zeit beginnt unter Wärmeentwickelung eine lebhafte Reaction, wobei sich weisse Krystalle in beträchtlicher Menge ausscheiden. Nach Beendigung der Reaction und völligem Auflösen des Cyanides, war beim Oeffnen der Röhren kein Druck wahrzunehmen. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. In kaltem Wasser

unlöslich, lösen sie sich leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. In Kaliumcarbonatlösung löst sich der Körper unter CO_2-Entwickelung und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt. Mit Kalilauge erwärmt, entwickelt er reichlich Ammoniak. Beim längeren Kochen mit Wasser löst er sich allmählich auf und spaltet CNH ab. Beim Erhitzen scheint er sich schon bei 80° zu verändern; bei 108—110° schmilzt er unter Zersetzung. Drei sehr nahe übereinstimmende Analysen ergaben 24,5 % C, 1,9 % H, 49,5 % Cl und 6,3 % N. Diese Zahlen entsprechen sehr nahe der complicirten Formel $C_9Cl_6O_5H_8N_2$. Die Substanz ist daher als ein complicirtes Amid- und wahrscheinlich auch CN-haltiges Zwischenprodukt zu betrachten, wie solche auch von Claisen, sowie von Hübner und Buchka bei der Umwandlung der Säurecyanide erhalten wurden.

In der von den Krystallen abfiltrirten Lösung wurde Chlorammonium nachgewiesen und ferner eine andere amidartige Substanz abgeschieden, die bei 125° schmolz.

Es wurde nun die Einwirkung verdünnterer Salzsäure (von spec. Gewicht 1,13) auf das Cyanid untersucht und ganz in derselben Weise wie beim ersten Versuch verfahren. Die Reaction verläuft weit energischer, und in etwa 15 Minuten ist die Auflösung des Cyanides beendet. Wiederum schied sich ein krystallinischer Körper ab, der mit dem oben beschriebenen identisch war. Die Röhren wurden deshalb wieder zugeschmolzen und auf 50—60° erwärmt, bis völlige Lösung der Krystalle eingetreten. Beim Erkalten krystallisirte nur Chlorammonium in den charakteristischen Formen aus. Beim Oeffnen der Röhren entwich unter Druck Kohlensäure. Die vom Salmiak abfiltrirte Lösung gab mit Aether ausgeschüttelt einen Syrup, der über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrte. Dieselbe schmolz gegen 70°, war stickstofffrei, in Wasser leicht löslich und erwies sich der Analyse und ihren Eigenschaften nach als ein Gemenge von Trichloracetylcarbonsäure mit Trichloressigsäure.

0,4015 Grm. gaben 0,9378 Grm. AgCl = 57,7 % Cl.

Berechnet für $CCl_3.CO.CO_2H$: 55,6 % Cl, für $CCl_3.CO_2H$: 65,1 % Cl.

Bei einem Versuch, die Säure durch Destillation zu trennen, trat unter CO- und CO_2-Entwickelung Zersetzung ein, und es destillirte Trichloressigsäure über.

Bei wiederholten Darstellungen ergab es sich, dass die Umwandlung des Cyanides am Besten mittelst Salzsäure von spec. Gewicht 1,16 bei schwachem Erwärmen (40°—50°) ausgeführt wird. Alsdann findet vollständige Zerlegung des Amidkörpers statt und wird nur wenig Kohlensäure entwickelt. Die durch Aether ausgeschüttelte Säure besteht zum grössten Theil aus Trichloracetylcarbonsäure und enthält nur wenig Trichloressigsäure beigemengt Die völlige Trennung beider Säuren wurde mittelst der Natriumsalze erreicht. Aus der mit Natriumcarbonat nahezu gesättigten Lösung scheidet sich zuerst das Salz der Trichloracetylcarbonsäure in prismatischen Krystallen aus; später erscheinen die grossen Tafeln des trichloressigsauren Natron. Das erstere Salz zeigte über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $CCl_3 . CO . CO_2Na + 2H_2O$. Die daraus durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether abgeschiedene Säure krystallisirt in kleinen Prismen, die an der Luft nicht zerfliessen und sich in Wasser leicht lösen. Sie schmilzt bei 89—90° und verdunstet schon über Schwefelsäure. Eine weitere Untersuchung der Trichloracetylcarbonsäure wurde durch den Abgang des Herrn Hofferichter unterbrochen.

---

6. Ueber Salze der Bleisäure;

von O. Seidel.

Das Blei gehört der Grösse seines Atomgewichtes nach zu der Gruppe des Zinns, Siliciums und Kohlenstoffs, deren Verbindungen unverkennbare graduelle Analogien aufweisen. Es war Fremy, der 1844 zuerst zeigte,[1]) dass das sogenannte Bleihyperoxyd mit Basen Salze bildet, die den zinnsauren Salzen $SnO_3\overset{I}{M}e_2$ zu vergleichen sind, und dass daher das

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 12, 490.

Bleidioxyd als das Anhydrid der hypothetischen Bleisäure PbO_3H_2 aufzufassen ist. Seitdem sind diese Verbindungen kaum mehr untersucht worden, und erschien es von Interesse, die Untersuchungen von Fremy zu wiederholen und zu ergänzen, um weitere Daten für die Analogie der Bleisäure mit der Zinnsäure festzustellen und eventuell einen Isomorphismus ihrer Verbindungen nachzuweisen.

Es wurde zuerst das bleisaure Kali, als das best charakterisirte Salz dargestellt. Es empfiehlt sich hierzu Kalihydrat mit sehr wenig Wasser in einem Silbertiegel zu schmelzen und reines Bleidioxyd in kleinen Portionen einzutragen. Dasselbe löst sich vollständig zu einer grünen Schmelze auf. Die Ausscheidung von gelbem Oxyd, wie es Fremy angiebt, findet nur bei sehr starkem Erhitzen oder bei Anwendung von ganz wasserfreiem Aetzkali, wobei zugleich etwas Sauerstoff entwickelt wird, statt. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst; bei viel Wasser scheidet sich durch Zersetzung des bleisauren Kalis Bleidioxyd aus. Beim Verdunsten der alkalischen Lösung über Schwefelsäure, am Besten im Vacuum, scheiden sich wohlausgebildete, farblose und durchsichtige Kryställchen bis zu 6 Mm. Länge aus. Dieselben wurden zwischen Papier abgepresst und zeigten genau die von Fremy angegebene Zusammensetzung: $PbO_3K_2 + 3H_2O$. Der Wassergehalt lässt sich nicht direct durch Gewichtsverlust bestimmen, da das letzte Molecül Wasser erst in der Glühhitze entweicht, wobei zugleich Sauerstoff entwickelt wird.

Fremy giebt an, dass die Krystalle Rhomboëder darstellen. Nach einer Untersuchung von Dr. Klien sind sie quadratisch, und zwar Combinationen eines Octaëders von 104° 32′ Endkanten- und 119° 52′ Seitenkantenwinkel mit dem erstern stumpferen Octaëder. Ausserdem treten das Prisma erster und zweiter Ordnung und die Geradendfläche auf. Das Axenverhältniss a:c ist gleich 1:1,2216. Mithin scheint das bleisaure Kali nicht mit dem analog zusammengesetzten zinnsauren Kali isomorph, da letzteres nach Einigen rhomboëdrisch, nach Andern monoklin krystallisiren soll.

Die Krystalle sind an der Luft nicht zerfliesslich, wie

Fremy angiebt, sondern verwittern sehr rasch und bräunen sich durch Ausscheidung von Bleidioxyd. Durch Wasser werden sie sogleich in derselben Weise zersetzt; in nicht zu verdünnter Kalilauge lösen sie sich unverändert.

In gleicher Weise wie das Kaliumsalz wurde das bleisaure Natron dargestellt. Da dasselbe in seiner Mutterlauge verhältnissmässig schwer löslich ist, so scheidet es sich schon beim Erkalten der Lösung als feines Krystallpulver ab, welches unter dem Mikroskop ähnliche Formen wie das Kaliumsalz zeigt. Trotz mehrfacher Analysen gelang es nicht, constante Zahlen für das Natriumsalz zu erhalten, da dem feinen Krystallpulver stets Natriumcarbonat anhaftet. Auch Fremy giebt für dasselbe keine Zusammensetzung an.

Nach der Angabe von Fremy sollen beim Versetzen der Lösung von bleisaurem Kali mit alkalischen Lösungen von Thonerde und Zinnoxyd Niederschläge gefällt werden, die aus den bleisauren Salzen dieser Metalloxyde bestehen. Es scheint, dass diese Angaben nur auf einem Analogieschlusse beruhen, entsprechend den bei der Bildung des bleisauren Bleioxydes beobachteten Verhältnissen. Wiederholte Versuche ergaben folgendes Resultat. Bringt man mässig concentrirte Lösungen von bleisaurem Kali und z. B. Zinnoxydkali zusammen, so tritt keinerlei Fällung ein. Vermengt man möglichst concentrirte Lösungen, so krystallisirt in einigen Stunden bleisaures Kali aus. Dieses Verfahren eignet sich vortrefflich, um in kurzer Zeit deutlich ausgebildete Krystalle von bleisaurem Kali von 2—3 Mm. Durchmesser zu gewinnen. Fügt man zu der Lösung von Zinkoxyd und Bleisäure 4—5 Vol. Wasser, so opalisirt die Flüssigkeit schwach, scheidet aber auch nach 24 Stunden keinen Niederschlag ab.

Ferner ergab sich, dass beim Kochen der alkalischen Lösung von bleisaurem Kali mit den in Alkalien löslichen Oxyden (wie Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd) im festen Zustande und in geringem Ueberschuss alle Bleisäure als Bleidioxyd ausgefällt wird, während diese Oxyde in Lösung gehen.

Kocht man die Lösung von bleisaurem Kali mit in Kali unlöslichen Oxyden, wie Kalk, Baryt, Magnesia, so verbindet sich die Bleisäure mit den Oxyden zu unlöslichen bleisauren Salzen. Wendet man die Oxyde in einigem Ueberschusse an, so wird alle Bleisäure ausgefällt und in Lösung findet sich nur Aetzkali; die Bleisäure verhält sich somit hierbei ganz analog der Thonerde. Die entstandenen Salze bilden homogene Pulver — mit Kalk ein gelbbraunes, mit Baryt ein graues, mit Magnesia ein braunes. Ihrer Bildungsweise nach konnten sie nicht die reinen chemischen Verbindungen darstellen; die Analysen zeigten jedoch, dass dieselben sehr annähernd auf ein Molekül Bleidioxyd ein Molekül der Oxyde enthalten. Beim Erhitzen geben diese Plumbate Wasser ab.

Von grösserem Interesse ist das bleisaure Bleioxyd. Fremy giebt an, dass beim Vermengen der alkalischen Lösungen von bleisaurem Kali und Bleioxyd sogleich ein gelbbrauner Niederschlag entsteht, der das Hydrat der Mennige Pb_3O_4 darstellen soll. Demnach wäre die Mennige als das Bleisalz der normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$ zu betrachten. Es ergab sich, dass der braune Niederschlag nur aus sehr verdünnten Lösungen sogleich ausgeschieden wird, während aus concentrirteren Lösungen erst nach mehreren Stunden sich ein rother körniger Niederschlag ausscheidet. Beide Producte sind identisch, stellen aber nicht das Hydrat der Mennige, sondern das des Sesquioxydes Pb_2O_3 dar.

Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dass zuerst durch Kochen der Substanz mit Salzsäure der Hyperoxyd-Sauerstoff chlorometrisch bestimmt und dann aus der Lösung das Blei als Bleisulfat mit allen Cautelen gefällt wurde. Der Wassergehalt liess sich durch Erhitzen der Substanz unter der Rothgluth bestimmen, wobei, wie constatirt wurde, kein Sauerstoff entwich.

0,392 Grm. Substanz gaben 0,01225 Grm. Hyperoxyd-Sauerstoff und 0,459 Grm. Bleisulfat = 0,3136 Grm. Blei. Letzteren entsprechen 0,0242 Grm. Oxyd-Sauerstoff.

0,547 Grm. verloren beim Erhitzen 0,0565 Grm. Wasser.

Berechnet für $Pb_2O_3 + 3H_2O$.		Gefunden.
Pb_2	80,23 %	80,00
O_2	6,20 „	6,18
O	3,10 „	3,13
$3H_2O$	10,47 „	10,33

Um sich zu vergewissern, dass auch unter anderen Bedingungen nicht Mennige, sondern Bleisesquioxyd gefällt wird, wurde zu einem bedeutenden Ueberschuss von alkalischer Bleioxydlösung (dargestellt durch Lösen von reinem Bleioxyd in schmelzendem Kali) bleisaures Kali hinzugefügt. Es entstand auch hier allmählich ein rother Niederschlag, der in derselben Weise analysirt wurde.

0,422 Grm. Substanz gaben 0,0130 Grm. Hyperoxyd-Sauerstoff, entsprechend 3,08 %.

0,422 Grm. Substanz gaben 0,495 Grm. Bleisulfat = 0,338 Grm. Blei, entsprechend 80,14 %.

Es war also auch in diesem Falle, wo der Ueberschuss des alkalischen Bleioxydes die günstigste Bedingung für die Bildung der Mennige $\overset{IV}{Pb}O_4Pb_2$ bietet, nur Sesquioxyd entstanden.

Um das Verhalten der Substanz bei Temperaturerhöhung zu prüfen, wurden 0,6855 Grm. derselben, über Schwefelsäure getrocknet, zunächst auf 110° erhitzt. Es war Gewichtsverlust zu constatiren, und die Verbindung erschien braun. Ein constantes Gewicht zeigte dann die Verbindung zwischen 160°—170°. welches sich auch bis 190° nicht änderte. Der Wasserverlust betrug 0,024 Grm. = 3,5 % Wasser, entsprechend einem Molekül, während nach der obigen Formel sich 3,49 % Wasser berechnen. Diese erhitzte Substanz wurde dann, wie oben, analysirt und 83,00 % Blei und 3,19 % Hyperoxyd-Sauerstoff gefunden. Der Formel $Pb_2O_3 + 2H_2O$ entsprechen 83,13 % Blei und 3,21 % Sauerstoff.

Nach alle diesem erscheint die Angabe von Fremy, dass das gefällte bleisaure Bleioxyd Mennige darstellt, als irrthümlich; vielmehr hat es die Formel Pb_2O_3 und ist als das Bleisalz der Metableisäure PbO_3H_2 aufzufassen:

PbO_3K_2 giebt PbO_3Pb.

Das gefällte bleisaure Bleioxyd verändert sich nicht merklich an der Luft und unterscheidet sich danach von dem von Winkelblech[1]) und Hausmann[2]) durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Bleisalze dargestellten Sesquioxyde, welches nach Hausmann an der Luft Kohlensäure anziehen soll.

In Salzsäure löst sich das Bleiplumbat vollständig, indem namentlich beim Erwärmen Chlor entweicht. Salpetersäure und Essigsäure scheiden Bleidioxyd ab. Oxalsäure wird unter lebhafter Reaction zu Kohlensäure oxydirt, indem Bleioxyd zurückbleibt:

$$Pb_2O_3 + C_2O_4H_2 = 2\,PbO + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Kocht man das bleisaure Bleioxyd mit Kalilauge, so löst sich zunächst Bleioxyd mit Leichtigkeit auf, während Bleidioxyd zurückbleibt; letzteres wird bei längerem Kochen ebenfalls gelöst. In gleicher Weise verhält sich gegen Kalilauge auch die Mennige.

Es sei noch der vergeblichen Versuche erwähnt, das Bleitetrachlorid oder seine Doppelsalze mit anderen Chlormetallen zu isoliren. Es wurde constatirt, dass sich gefälltes Bleidioxyd in kalter Salzsäure ohne Chlorentwickelung löst, und dass nach dem Versetzen der Lösung mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, auch nach langem Stehen, kein Niederschlag entsteht.

---

7. Zur Synthese der geschlossenen Benzolkette.

Kaum ist je eine Hypothese für die Wissenschaft so fruchtbar gewesen, als die klassische Benzolhypothese von Kekulé, nach welcher die sechs Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden. Die wenigen synthetischen, gleichsam zufälligen Bildungsweisen des Benzolkerns

---

1) Ann. Chem. Pharm. **21**, 21.

2) Das. **91**, 235.

(aus Aceton, Allylen, Brenztraubensäure und Acetessigester) schliessen indessen auch die Annahme einer anderen, etwa der viel discutirten, räumlich prismatischen Anordnung der den Benzolkern constituirenden Kohlenstoffatome nicht aus. Es erschien daher erwünscht, solche directe Synthesen des Benzolkerns, aus welchen sich unmittelbar die Bindung der Kohlenstoffatome ergiebt, aufzufinden und eventuell auch in dieser Hinsicht die Annahme von Kekulé definitiv zu bebestätigen.

Von den zahlreichen zu diesem Zweck ausgeführten Versuchen sei nur folgender erwähnt, der zu einem theilweisen Erfolge geführt hat.

Wie aus den einbasischen Säuren die gewöhnlichen Ketone gebildet werden, so erschien es wahrscheinlich, dass durch einen ganz analogen Prozess aus den zweibasischen Säuren durch Destillation ihrer Salze Doppelketone mit einer ringförmigen Verkettung der Kohlenstoffatome entstehen können. So könnte die Bernsteinsäure das Diäthylendiketon geben:

$$\begin{array}{l} CH_2 \diagup CO.OH \\ | \\ CH_2 \diagdown CO.OH \end{array} + \begin{array}{r} HO.OC \diagdown CH_2 \\ | \\ HO.OC \diagup CH_2 \end{array} \text{ giebt } \begin{array}{c} CH_2 \diagup CO \diagdown CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \diagdown CO \diagup CH_2 \end{array} + 2\,CO_2.$$

Aus solchen Diketonen wäre dann leicht der Uebergang zu wahren Benzolderivaten möglich.

Zur Ausführung dieser Synthesen wurden die Salze der Bernsteinsäure mit Kali, Natron, Magnesia, Kalk und Blei unter verschiedenen Bedingungen der Destillation unterworfen. Es resultirten stets, in grösserer oder geringerer Menge, dunkel gefärbte Oele, die durch Destillation mit Wasserdampf von harzigen Producten getrennt wurden. Dieselben siedeten im ganzen Intervall des Thermometers und besassen einen scharfen, den höhern Ketonen ähnlichen Geruch. Sie scheinen aus Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Körpern, wahrscheinlich Ketonen, zu bestehen. Trotz vielfacher Fractionirungen gelang es jedoch nicht, constant siedende Fractionen abzuscheiden. Die zwischen 170—220° innerhalb je 10 Graden siedenden Fractionen enthielten von 84,1 % C

und 10,3 % H bis 82,9 % C und 9,1 % H, entsprechend 5—8 % Sauerstoff. Demnach konnten in ihnen nur 16—27 % des hypothetischen Diketons $C_6H_8O_2$ enthalten sein. Es gelang nicht, dasselbe durch Schütteln mit Natriumsulfit abzuscheiden. Dagegen wurde constatirt, dass in dem wässerigen Antheil des Destillates, wie auch in dem Waschwasser des Oels, ziemlich beträchtliche Mengen Hydrochinon enthalten sind. Dasselbe wurde durch Eindunsten in festem krystallinischen Zustande erhalten, und durch seinen Schmelzpunkt und alle Reactionen festgestellt. In Folge dessen geben die rohen Oele mit Eisenchlorid gekocht meist etwas Chinon. Die Entstehung des Hydrochinons wäre aus dem Diketon, bei der Bildung desselben, leicht zu deuten, entsprechend der Gleichung $C_6H_8O_2 = C_6H_6O_2 + H_2$. Versuche, aus dem destillirten Oel durch Erhitzen mit schwefliger Säure Hydrochinon zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Dagegen zeigte es sich, dass beim Destilliren der bei 160—250° siedenden Fractionen über Zinkstaub ein Product entsteht, aus welchem durch Destillation in recht ansehnlicher Menge Benzol gewonnen wird; letzteres wurde durch Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin nachgewiesen. Seine Entstehung aus dem Diketon entspräche der Gleichung $C_6H_8O_2 + 2Zn = C_6H_6 + 2ZnO + H_2$. Es spricht für dieselbe die beobachtete Entwickelung von Wasserstoff während der ganzen Destillation mit Zinkstaub.

Nimmt man an, wie es mir wahrscheinlich erscheint, dass die ansehnlichen Mengen Hydrochinon und Benzol aus dem Diketon entstehen, so wäre die erstrebte directe Synthese des Benzols erreicht; die kettenartige Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol wäre bewiesen, und alle prismatischen Formeln widerlegt. Ferner ergäbe sich daraus die Parastellung des Hydrochinons und die Auffassung der Chinone als Doppelketone. Weitere Versuche zur Isolirung der Diketone sollen fortgesetzt werden.

Es sei hier noch ein Versuch zur Synthese des Benzols mittelst des Bernsteinsäure-Aethylenäthers $C_2H_4 \langle {CO_2 \atop CO_2} \rangle C_2H_4$ erwähnt. Derselbe wurde mittelst Bromäthylen dargestellt

und siedet gegen 212°. Zugleich entsteht in geringer ein fester Körper, der, wie es scheint, den polymeren

$C_2H_4 \langle {CO_2 . C_2H_4 . O_2C \atop CO_2 . C_2H_4 . O_2C} \rangle C_2H_4$ darstellt. Es konnte bis

aus dem Monoäthylenäther kein Benzolderivat gewo werden, auch nicht durch Destillation mit Zinkstaub. S geschlossene Aether, wie ich sie nennen möchte, deren jetzt nur sehr wenige bekannt sind, beanspruchen inso ein Interesse, als sie ein Mittel abgeben, um die räuml Lagerung, oder richtiger die Wirkungssphäre der At vergleichungsweise zu bestimmen. Es fragt sich z. B., es möglich ist, den Bernsteinsäure-Methylenäther darzustell oder ob nur der Dimethylenäther existiren kann. Es sei an

Piperonal $C_6H_4(CHO) \langle {O \atop O} \rangle CH_2$ und die Piperonylsäure e

innert, in welchen das Methylen zwei benachbarte Sauerstoi atome bindet. Versuche sind im Gange, die Methylen- u Aethylenäther der drei isomeren Dioxybenzole darzustellen

---

Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Phenolnatron;

von

Hermann Ost.

Während aus Phenolkalium und Kohlensäure bei Temperaturen unter 180° immer Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure neben einander entstehen, hat man aus Phenolnatron unter allen Umständen bisher nur die Bildung von Salicylsäure beobachtet. Genaue Versuche haben mich gelehrt, dass aus reinem, kalifreiem Phenolnatron und Kohlensäure zuweilen sehr kleine Mengen Paraoxybenzoësäure neben Salicylsäure entstehen können, namentlich bei niederer Temperatur. Auch Spuren (α-)Phenoldicarbonsäure bilden sich bei längerer Einwirkung der Kohlensäure schon bei 160°. Beide Säuren, Paraoxybenzoësäure und Phenoldicarbonsäure finden sich nach Ausscheidung der Salicylsäure in den Mutterlaugen.

Die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur electrochemischen Theorie.

Eine historisch-kritische Studie

von

Albrecht Rau.

Die Substitutionserscheinungen hatten das elektrochemische System in bedrohlicher Weise erschüttert. In dem Begriffe der Paarung glaubte Berzelius einen Ausweg gefunden zu haben, um diese merkwürdigen Thatsachen mit den Grundsätzen der elektrochemischen Theorie zu vereinbaren. So betrachtete er, um nur ein Beispiel anzuführen, die Trichloressigsäure als mit Kohlensesquichlorid gepaarte Oxalsäure oder — um eine uns geläufigere Vorstellung anzuwenden — er leitete sie ab von zwei Molekülen Oxalsäure, in deren einem Molekül der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt war. Die Formel der wasserfreien Oxalsäure war ΘO_3 und demgemäss die der Trichloressigsäure (Chloroxalsäure) $\Theta O_3 + \Theta \Theta l_3$.[1])

In dem Ersatz des Sauerstoffs durch das analoge Element Chlor erschienen die Principien der elektrochemischen Theorie gewahrt. Es ist bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung, dass Berzelius in der consequenten Uebertragung dieses Gedankens auf die Constitution ähnlicher Verbindungen schliesslich zu Formeln gekommen ist, die selbst seine überzeugtesten Anhänger nicht mehr anzuerkennen vermochten.[2])

Die Essigsäure war Berzelius die Sauerstoffverbindung des Radicals Acetyl = $C_4H_6 + 3\,O$. Als Melsens die Trichloressigsäure durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure

---

[1]) Lehrbuch der Chemie v. Berzelius. V. Aufl. Bd. 1, S. 632 u. 628. Die Formeln sind hier, wie in allen anderen Fällen, die von dem betreffenden Autor damals gebrauchten.

[2]) Vergl. Kolbe, ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 1. 1854. S. 37.

zurückverwandelt hatte, sprach Berzelius die Vermuthung aus, dass die Essigsäure vielleicht kein Acetylradical enthalte, sondern, analog der Trichloressigsäure, Oxalsäure sei, deren Paarling Methyl bilde. Diese Vorstellung aber stand im Widerspruche mit der Annahme Berzelius', dass die Radicale unveränderliche Atomgruppen seien; aus diesem Grunde und wohl auch aus Mangel an Thatsachen wurde sie von Berzelius nicht weiter verfolgt.[1])

Hier nun ist der Punkt, an welchen Kolbe's erste Arbeiten sich anschlossen, von welchem aus er die Entwicklung der Radicaltheorie in die Hand nahm und weiter ausbildete.

Kolbe hatte (Ann. Chem. Pharm. **54**, 145—188) unter andern die „Chlorkohlenunterschwefelsäure" $\text{HO} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{S}_2\text{O}_5$ und aus dieser durch fortschreitende Einwirkung von nascirendem Wasserstoff schliesslich die Methylunterschwefelsäure $\text{HO} + \text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_5$ dargestellt. Diese Säuren, bemerkte Kolbe, sind sehr geeignet, „den chemischen Werth des Paarlings in Bezug auf die gepaarte Säure in ein klares Licht zu stellen. Wir sehen darin die Unterschwefelsäure durch Paarung mit ganz indifferenten Körpern einen Grad von Beständigkeit und Vereinigungskraft erlangen, welche sie den stärksten unorganischen Säuren an die Seite zu setzen uns berechtigt. Während die Unterschwefelsäure für sich so leicht in Schwefelsäure übergeht und schon bei 100° zersetzt wird, verträgt sie in Verbindung mit jenen Paarlingen eine Temperatur, welche meist 140° überschreitet, und ist auf nassem Wege durch keines, auch der kräftigsten Oxydationsmittel zu oxydiren."

„Diese gepaarten Säuren zeigen ferner darin ein merkwürdiges Verhalten, dass in dem Paarling ein Austausch der Elemente, nämlich des Chlors gegen Wasserstoff, vor sich geht, wobei die Unterschwefelsäure weder ihren sauren Charakter verliert, noch ihre Sättigungscapacität ändert. Sie schliessen sich in dieser Hinsicht eng an die Chloressigsäure und Essigsäure an, und leiten auf eine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen,

[1]) Kolbe, daselbst S. 38.

welche vielleicht auch auf viele andere organische Säuren Anwendung findet."

Bezüglich der Ansicht Berzelius', dass die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure sei, bemerkt Kolbe: „sie wird durch die Existenz und das analoge Verhalten der beschriebenen gepaarten Unterschwefelsäuren auf eine überraschende Weise unterstützt und, wie mir scheint, aus dem Bereich der blossen Hypothese zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhoben. Denn wenn anders die Chlorkohlenoxalsäure eine der Chlorkohlenunterschwefelsäure entsprechende Zusammensetzung hat, so müssen wir das der Methylunterschwefelsäure correspondirende Glied, die Essigsäure, gleichfalls für eine gepaarte Säure halten und als Methyloxalsäure: C_2H_3, C_2O_3 zusammengesetzt betrachten."

Mit diesen Untersuchungen hatte also Kolbe der Paarungstheorie eine exacte Grundlage verliehen; zugleich aber erhob er sich hier zu selbständigen Anschauungen: die Idee von der Veränderlichkeit der organischen Radicale hatte bei ihm bereits Wurzel geschlagen; gleichwohl war dieselbe noch nicht zur vollen Ueberzeugung geworden; denn an einer anderen Stelle glaubt er die Thatsache der beobachteten Substitution noch durch die Annahme erklären zu können, dass das Kohlensuperchlorür, Formylsuperchlorür, Elaylchlorür und Methyl nur isomorphe Verbindungen seien.

Zur vollen Klarheit gelangte Kolbe fünf Jahre später. In seiner Abhandlung „über die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale" [1]) nimmt Kolbe mit der Radicaltheorie diejenigen Modificationen vor, welche die gewissenhafte Berücksichtigung der Substitutionserscheinungen nothwendig gemacht hatte; zugleich aber ordnet er von dem nunmehr gewonnenen Standpunkt die organischen Verbindungen, welche hierbei in erster Linie betheiligt waren.

Kolbe sagt dort: Berzelius und mit ihm die Mehrzahl der deutschen Chemiker habe an der Existenz zusammengesetzter Radicale festgehalten und dieselbe durch die geglückte Isolirung des Cyans und Kakodyls für thatsächlich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1850, **75**, 211—239.

erwiesen erachtet; dabei aber habe Berzelius gegen die Angriffe der Anhänger der Substitutionstheorie hartnäckig den Grundsatz vertheidigt, dass die organischen Radicale unveränderliche Atomgruppen seien, dass Substitutionen in denselben ohne wesentliche Veränderung ihrer chemischen Constitution überhaupt nicht, am wenigsten aber Substitutionen des positiven Wasserstoffs durch Elemente mit so hervorragend negativen Eigenschaften, wie Chlor, Brom, Sauerstoff etc. stattfinden könnten, und dass die Annahme sauerstoff- oder chlorhaltiger organischer Radicale mit den Principien der elektrochemischen Theorie im Widerspruch stände.

Dem gegenüber erklärt Kolbe: Es stehe ausser Zweifel, dass die Radicaltheorie in ihrer bisherigen Gestalt nicht mehr ausreiche, die zahlreichen, durch sogenannte Substitution hervorgebrachten Metamorphosen auf eine angemessene Weise zu erklären, und dass man bei längerem Festhalten an der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radicale den eben durch die Radicaltheorie gewonnenen sicheren Boden immer mehr verliere. Die Thatsachen drängten vielmehr fast gewaltsam zu der Ansicht hin, dass die organischen Radicale veränderliche Atomgruppen seien, in denen Chlor, Brom, Untersalpetersäure etc. an die Stelle von Wasserstoffäquivalenten treten können, wobei die moleculare Gruppirung ihrer Atome unverändert bleibe; hierdurch entständen secundäre Radicale, welche zum Theil noch mit ähnlichen Eigenschaften begabt seien, wie die primären.

In dem engen Rahmen, der mir hier beschieden ist, muss ich es mir versagen, mehr von dem Inhalte dieser Abhandlung darzulegen; ich werde dies an einem anderen Orte nachholen. Aber eine Idee muss ich noch erwähnen, die damals von fundamentaler Bedeutung war und es im gewissen Sinne noch heute ist. Kolbe spricht dort mehrmals die Ansicht aus, dass die Rolle des Paarlings im Vergleich zu dem damit gepaarten Körper eine nur untergeordnete sei, und dass derselbe einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Natur der Verbindung ausübe.

Man kann diese Ansicht theilweise noch als einen Rest der Berzelius'schen Paarungstheorie nach jener Seite hin auffassen, nach welcher sie sich die Erklärung oder Vereinbarung der Substitutionserscheinungen mit der electrochemischen Theorie zum Ziele gesetzt hatte. Die Substitutionen als Ausnahmeerscheinungen zu betrachten, das tritt bei Berzelius oft unverkennbar zu Tage. Das spöttische Wort Kekulé's: „Was widersinnig gewesen, so lange man es ohne Hypothese betrachtet hatte, wurde „„überraschend klar und einfach““, nachdem man die Hypothese der Paarlinge hinzu gethan hatte“ [1]), ist nicht ohne alle Berechtigung; aber unvorsichtig ist es, mit Steinen zu werfen, wenn man in einem Glashause wohnt.

Auch Kolbe mochte vielleicht die Ansicht hegen, dass die Substitutionen dem Verständnisse näher gerückt würden, wenn man dem Paarling eine möglichst unbedeutende Rolle zuschrieb. Aber man würde doch sehr ungerecht und kurzsichtig verfahren, wollte man damit die Idee der Paarlinge für erschöpfend charakterisirt ansehen; sie war etwas besseres und weiter tragendes: sie hat uns das Wesen von den fetten Säuren, von den Aldehyden, von den Alkoholen erschlossen, und wenn wir heute die Essigsäure als Methyl-, die Propionsäure als Aethyl-, die normale Buttersäure als Propyl-Carbonsäure erkennen und ansprechen, so ist damit der Einfluss der Kolbe'schen Paarlinge auf die Entwicklung unserer Wissenschaft nur flüchtig angedeutet.

Kolbe interpretirte dann weiter das Kakodyl als ein gepaartes Radical, „in welchem zwei Aequivalente Methyl den Paarling von 1 Aequivalent Arsen ausmachen.“

Diese Interpretation war so einfach und so überzeugend, dass sie ohne Widerspruch aufgenommen wurde. Aber gerade dieser Umstand, scheint mir, ist für die nachmalige Beurtheilung der Paarungstheorie verhängnissvoll gewesen. Man mochte damals glauben, in der Idee der Paarlinge und der

---

[1]) Lehrbuch d. organischen Chemie 1867. Zweiter unveränderter Abdruck. Bd. 1, 74.

Paarung ein universelles Princip gefunden zu haben, mit welchem man alles erklären und deuten könne.

Aber das waren eben die Paarlinge nicht; auf die anfänglich widerspruchslose Aufnahme folgte die Verkennung. Gerade von diesem Punkte aus trieb die classische Chemie eine neue Blüthe, deren Früchte heute noch nicht alle gereift sind. Es war kein geringerer als Frankland, der langjährige Freund und Mitarbeiter Kolbe's, welcher hier die Paarungstheorie angriff, der nachwies, dass der Paarling keineswegs seinen Einfluss auf die Natur der gepaarten Verbindung verleugne. Er erklärte: Kolbe habe zwar das Kakodyl als ein mit zwei Atomen Methyl gepaartes Arsen angesehen; so lange nun das Kakodyl den einzigen Fall einer metallhaltigen organischen Verbindung bildete, habe sich diese Ansicht über seine rationelle Constitution nicht bestreiten lassen, da dieselbe mit den Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen des Kakodyls im Einklange stand. „Aber jetzt," fügt er mit fast polemischer Schärfe hinzu, „wo wir mit den Eigenschaften und Reactionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Substanzen bekannt sind, zeigen sich Verhältnisse, die mir mindestens sehr kräftig gegen diese Ansicht zu streiten scheinen, wenn sie dieselbe nicht als gänzlich unhaltbar nachweisen." [1])

Es werde allgemein angenommen, dass, wenn ein Körper zu einer gepaarten Verbindung werde, sein chemischer Charakter durch Zutreten des Paarlings keine Veränderung erleide; so hätten z. B. die Säuren $C_nH_nO_4$, welche durch Paarung der Radicale C_nH_{n+1} mit Oxalsäure entständen, dasselbe Neutralisationsvermögen, wie die ursprüngliche Oxalsäure. Nehme man also von den metallhaltigen Verbindungen an, dass sie mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen gepaarte Metalle seien, so liesse sich doch erwarten, dass das Verbindungsvermögen dieser Metalle zu Sauerstoff, Chlor u. a. unverändert sein werde. Aber dies sei nicht im Entferntesten der Fall. Wohl bilde das Kakodyl Kakodyloxyd und Kakodylsäure. Das erstere entspreche dem hypo-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 365.

thetischen Arsensuboxyd, welches indess, falls es wirklich existire, keinen bestimmten basischen Charakter zu besitzen scheine. Die letztere entspreche allerdings der arsenigen Säure; aber keine der Arsensäure entsprechende Verbindung lasse sich darstellen; man könne zur Erklärung dieses Umstandes nicht geltend machen, dass die Kakodylsäure durch kräftige Oxydationsmittel, wie sie zur höheren Oxydation nothwendig seien, zerstört werde. Concentrirte Salpetersäure könne über Kakodylsäure destillirt werden, ohne dass diese im mindesten zerstört oder zersetzt würde. Dieselbe Anomalie zeige sich noch hervorstechender am Stannäthyl.

Betrachte man die Formeln der unorganischen chemischen Verbindungen, so falle selbst einem oberflächlichen Beobachter die im Allgemeinen darin herrschende Symmetrie auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigten die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten seien, und nach diesen Verhältnissen werde den Affinitäten dieser Körper am besten Genüge geleistet. So habe man nach dem Aequivalentverhältniss 1:3 die Verbindungen NO_3, NH_3, NJ_3, NS_3; PO_3, PH_3, PCl_3; SbO_3, SbH_3, $SbCl_3$; AsO_3, AsH_3, $AsCl_3$ u. a.; nach dem Aequivalentverhältniss 1:5 die Verbindungen NO_5, NH_4Cl, NH_4J; PO_5, PH_4J u. a.

Aus den angeführten Beispielen gehe nun zur Genüge hervor, dass eine Gesetzmässigkeit in der Gruppirung der Atome herrsche, und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt werde.

„Es war," fährt Frankland fort, „vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmässigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die

damals bekannten Thatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist. Eine solche Annahme konnte nur zu einer Zeit gemacht werden, wo die Thatsachen, auf welche sie gegründet wurde, wenig zahlreich waren, und so wie die Untersuchung der Substitutionserscheinungen fortschritt, wurde jene Annahme unhaltbar und die Fundamentalsätze der elektrochemischen Theorie traten wieder hervor. Die Bildung und Untersuchung der organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, verspricht eine Vermittelung zwischen beiden Theorien bewirken zu helfen, welche so lange die Ansichten der Chemiker entzweiten und die allzu vorschnell als unverträglich betrachtet wurden; denn während es klar ist, dass gewisse Typen von Verbindungsreihen existiren, ist es andererseits eben so klar, dass die Natur einer von dem Originaltypus sich ableitenden Substanz wesentlich von dem elektrochemischen Charakter der darin enthaltenen einzelnen Atome und nicht lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhängt."

So werde durch Vereinigung mit 1 Aequivalent Sauerstoff der elektropositive Charakter des Zinkes nahezu aufgehoben. Wenn aber Zink mit 1 Aquivalent Methyl oder Aethyl sich vereinige, so werde sein positiver Charakter durch die hinzutretende Atomgruppe erhöht, anstatt aufgehoben, und die Verbindung zeige jetzt so ausgezeichnete Verwandtschaft zu elektronegativen Elementen, dass sie sich von selbst entzünde. Antimonoxyd habe auch wenig Neigung, sich höher zu oxydiren, aber wenn die darin enthaltenen drei Atome Sauerstoff durch elektropositives Aethyl ersetzt würden, so werde dadurch die Affinität bedeutend erhöht.

Diese Abhandlung Frankland's ist für die Chemie der Gegenwart von fundamentaler Bedeutung, und heute,

nach Verlauf von 25 Jahren, müssen wir bekennen, dass wir über die darin niedergelegten Ideen im Wesentlichen nicht hinausgekommen sind. Was Frankland hier ausspricht, ist das, was heute in allen Lehrbüchern als die Lehre von der chemischen Valenz oder der Sättigungscapacität der Elemente, der einfachen und zusammengesetzten Radicale vorgetragen wird.

Ich möchte hier nun ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die Paarungstheorie nicht, wie man von moderner Seite glauben zu machen sucht, von der Typentheorie „gestürzt“ worden ist, sondern dass sie als eine Entwickelungsstufe von ihren Schöpfern erkannt wurde. Die Erweiterung der Idee von den Paarlingen führte zu der Erkenntniss der Sättigungscapacität der Grundstoffe, beide stehen in einem genau nachweisbaren genetischen Verhältniss. Allerdings knüpft die Idee der Valenz an die der Paarlinge zunächst nur kritisch an: Frankland zeigt, dass diese nicht schlechthin gültig ist, dass ihr kein universelles Princip inne wohnt, aber er „stürzt“ sie keineswegs, er weist nur den darin enthaltenen einseitigen Gedanken auf und erhebt alsdann mit Hineinnahme des richtig Erschauten die Idee der Paarlinge zur Erkenntniss der Valenz der Elemente. Es ist dies ein Act der Resorption und nicht der Revolution.

Von dem Standpunkte der damaligen Zeit mochte dies allerdings wie ein „Sturz“ aussehen; aber dem ist nicht so; die Entwicklung der Ideen schreitet stets in der eben bezeichneten Weise fort; jede neue Erkenntniss steht mit der ihr vorangehenden zunächst in einem kritischen Verhältniss, indem sie das Ungenügende, Einseitige, Dogmatische in dieser nachweist; nichts desto weniger ist sie erzeugt auf demselben Boden, wird sie ernährt und getragen von demselben Grundgedanken. Aber die Entwicklung der Begriffe in den Naturwissenschaften schreitet nicht blos auf dem Wege der Logik und Dialektik fort — hierin unterscheiden sie sich scharf von der älteren Philosophie — sondern sie ist abhängig von den Thatsachen; deshalb konnte Kolbe's Idee der gepaarten Verbindungen auch nur so lange richtig sein, als das

Kakodyl den einzigen Fall einer solchen metallhaltigen organischen Verbindung bildete.

„Am Anfang," sagt Liebig, „sind die Thatsachen, welche ein Begriff in sich schliesst, unbestimmt und ihrer Zahl und ihrem Umfange nach nicht bekannt, und es folgt hieraus von selbst, dass die ersten Erklärungen weder bestimmt, noch begrenzt sein können, und dass sie sich in eben dem Verhältniss ändern müssen, als die Thatsachen näher ermittelt und die unbekannten Thatsachen entdeckt und in denselben eingeschlossen werden; die früheren Erklärungen sind demnach nur relativ falsch und die späteren nur darum richtiger, weil der Inhalt der Begriffe von den Dingen weiter, bestimmter und schärfer geworden ist. Dies geschieht in einer gewissen Aufeinanderfolge. Kein später entwickelter Begriff kann der Zeit nach einem früheren vorausgehen, und wenn dies geschieht, so ist er wirkungslos, weil es ihm an Inhalt mangelt." (Die Entwicklung der Ideen in den Naturwissenschaften.)

Die wahre Geschichtschreibung hat die Aufgabe, dieses genetische Verhältniss nachzuweisen. Das, was in der betreffenden Zeit als Widerspruch erscheint, erkennt sie als congruente Idee. Die Zeit heilt alle Wunden, auch die, welche dem berechtigten Selbstgefühl des Forschers geschlagen werden. Was der Raum für die Strahlen des Lichtes ist, das ist die Zeit für die Ideen. Ideen, die uns heute noch die grösste Divergenz zu besitzen scheinen, erkennt vielleicht schon die nächste Generation als parallele.[1])

Die Aussprüche Frankland's beweisen klar, dass er den elektrochemischen Verhältnissen nach wie vor den grössten Einfluss auf die Natur der Verbindungen zuschreibt. Aber dennoch wurde der Satz: „dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt werde" von Kolbe beanstandet.

---

[1]) Vergl. meine Schrift: Die Entwicklung der modernen Chemie, S. 61—65.

In seinem Lehrbuche (Bd. 1, S. 23) sagt Kolbe: „Frankland hat folgern zu dürfen geglaubt, dass in dem Kakodyl, Stibmethyl, Stannäthyl u. a. eine wahre Vertretung verschiedener Sauerstoffatome durch eben so viele Atome Methyl oder Aethyl stattfinde, mit anderen Worten, dass die Kakodylsäure Arseniksäure sei, welche 2 Atome Methyl an der Stelle von 2 Atomen Sauerstoff enthalte, und dass das Stannäthyloxyd nach der rationellen Formel $Sn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt betrachtet werden müsse, worin sich die Substitution von 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Aethyl ausspricht. So wenig man dieser Annahme beistimmen kann, so lässt sich doch nicht bezweifeln, dass hier eine Gesetzmässigkeit obwaltet."

Vergleicht man nun weiter die Formel, welche Frankland vorgeschlagen hatte, so erweist sich der Einwand Kolbe's als in einem gewissen Grade berechtigt. Frankland formulirte z. B. in folgender Weise:

Unorganische Typen.	Metallhaltige organische Derivate.
$As\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$ Kakodyl.
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{matrix}\right.$ Kakodyloxyd.
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$ Kakodylsäure.

etc.

Es war durch Berzelius Sitte geworden, die elektropositiven Elemente und Verbindungen den elektronegativen vorzusetzen, so schrieb man z. B. stets KO, NO_5; diesem Gebrauche folgten auch Kolbe und Frankland; erst durch die Typiker, welche die Elemente selbst, z. B. die Metalle, als Abkömmlinge des Typus Wasserstoff auffassten (s. Lehr-

buch der organischen Chemie v. Gerhardt, Bd. IV, S. 816) und so den Begriff Element verloren oder doch entstellt hatten, ward die Unsitte eingeführt, alle Elemente in verticale Reihen zu setzen, während das den Typus bedingende Element rechts oder links durch eine Klammer getrennt geschrieben wurde. Es ist nun klar, dass Frankland die Schreibweise der Typiker angenommen, dagegen die Grundsätze der elektrochemischen Theorie beibehalten hatte.

Dieser rein äusserliche Umstand, sowie der anfängliche Widerspruch Kolbe's sind es, aus welchen die moderne Geschichtsschreibung Kapital schlug und mit einem Schein von Berechtigung vermochte sie nun die einfache, natürliche Wahrheit in das Gegentheil zu verkehren.

Wohl mochte in den trüben Phantasmen Dumas', Laurent's und Gerhardt's auch etwas von der Idee der Valenz der Grundstoffe stecken; aber ohne Kenntniss oder doch ohne Beachtung der historischen Grundlagen der Wissenschaft bewegten sie sich in einem Schattenlande; nur von den Eingebungen ihres Genies zehrend, versiechte die Kraft der Gestaltung. Bei Frankland hatte sich der Begriff der Valenz aus dem der Paarung entwickelt; auf dem geebneten, soliden Boden der Radicaltheorie wandelnd, genährt von dem Geiste ihrer Gründer, hat er mit frischem Auge das erkannt, um was jene vergeblich sich abmühten.

In Wahrheit wäre es nun eine unmögliche Aufgabe gewesen, die Nothwendigkeit der Typentheorie zu erweisen. Aber die Noth macht erfinderisch. Herr Ladenburg hat die Schwierigkeit durch einen sinnreichen Kunstgriff beseitigt: er feiert die Abhandlung Frankland's als einen Abfall von der electrochemischen Theorie und lässt dann Kolbe durch Frankland bekehren!

Herr Ladenburg sagt: Mit dieser Abhandlung Frankland's war der erste Schritt zu einer Annäherung der bisher getrennten Schulen geschehen, der Weg zum gegenseitigen Verständniss geboten, und derselbe sollte zu einer Verschmelzung der verschiedenen Ansichten führen, aus der sich dann unsere heutigen Theorien entwickelten. Für die Typiker war Frankland's Uebertritt ein Gewinn,

denn er brachte ihnen fremde Anschauungen mit, welche sich vortrefflich verwerthen liessen.

Das scheint mir eine Auffassung zu sein, die einem Geschäftsmanne, aber keinem Historiker geziemt. Man gewinnt einen neuen „Compagnon", der schon in der gleichen „Branche" gearbeitet, dessen Name einen guten Klang in der Geschäftswelt hat, und führt dadurch dem Hause neue Kundschaft und vor Allem neuen Credit zu! Aber im Ernste! was soll es denn heissen: Frankland brachte fremde Anschauungen mit? Sind das etwa die individuellen Anschauungen Frankland's gewesen? Nein! es sind die Grundsätze der classischen Richtung gewesen: die waren den Typikern fremd geworden.

Mit etwas mehr Ueberlegung fährt Ladenburg fort: „Ich will nicht behaupten, dass jene den letzten grossen Schritt, die Unterscheidung der Atome nach ihrer Valenz, nicht auch selbständig hätten thun können. So wie die Entwicklung wirklich erfolgte, ist der Einfluss Kolbe's, und namentlich auch der Ideen Frankland's, auf die Vertreter der Gerhardt-Williamson'schen Schule (Wurtz, Hofmann, Kekulé und Odling) kaum zu verkennen." (Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte etc., S. 247.)

Man könnte mit diesem Zugeständniss bezüglich des Einflusses von Kolbe, als von gegnerischer Seite kommend, zufrieden sein; aber, sei es, dass Ladenburg damit zu viel gesagt zu haben glaubt, sei es, dass er ein schlechtes Gedächtniss hat, auf S. 253 schreibt er Folgendes:

„Es kann sich nicht darum handeln, zu discutiren, ob Kolbe nicht vor Kekulé die Vieratomigkeit des Kohlenstoffes erkannt habe. Wenn Ersterer auch unbestreitbare Verdienste um die Entstehung der Constitutions- oder, wie Butlerow sagt, Structurformeln[1]) hat, so ist doch sein

[1]) Es ist sehr merkwürdig, dass man Kolbe so gern Verdienste zuschreibt, gegen die er sich selbst nachdrücklichst verwahrt; vermuthlich glaubt man damit die Berechtigung zu erwerben, sich seine wirklichen Verdienste stillschweigend aneignen, in fremde Hülsen stecken und dann für eigene ausgeben zu dürfen. Kein Chemiker der Gegen-

Antheil an der Entwicklung der Begriffe von Atomigkeit (Valenz und Werthigkeit) der Elemente und Radicale nur ein unbedeutender, so viel ich glaube deshalb, weil er die Unterscheidung zwischen Molekül, Atom und Aequivalent nicht machte."

Zuerst ist also der Einfluss Kolbe's kaum zu verkennen, ja Ladenburg lässt durchblicken, dass man ohne Kolbe den „letzten grossen Schritt" gar nicht gemacht hätte und dann ist sein Einfluss wieder unbedeutend. Was soll man da glauben? Glauben wir, dass Hr. Ladenburg es selbst nicht recht weiss! Die Bekehrung Kolbe's schildert er in folgender Weise:

„Es war für Kolbe keine leichte Aufgabe, Frankland in seinen neuesten Entwicklungsstufen zu folgen; annehmen, dass die Affinität der Elemente ohne Rücksicht auf deren chemischen Charakter gesättigt werde, hiess die elektrochemische Theorie" — von der Hr. Ladenburg gar nichts versteht — „vollständig aufgeben, hiess erklären, dass die elektrochemische Natur der Elemente ohne Einfluss sei auf die Entstehung von Verbindungen. Dazu konnte sich Kolbe nicht sofort entschliessen, in seinem Lehrbuche sucht er, die Prämissen der Frankland'schen Argumentation anerkennend, diese durch neue Hypothesen" — sind nur für Hrn. Ladenburg neu — „mit den elektrochemischen Grundsätzen zu vereinigen, und erst im Jahre 1857 bekennt er sich zu Frankland's Auffassungen (Ann. Chem. Pharm. **101**, 257), welche er weiter ausführt, indem er sie zu einer

wart hat die „Structurformeln" mit so vernichtendem Spotte bedacht, wie er; man vergl. dies. Journ. [2] Bd. **16**, S. 467, ferner Bd. **3**, S. 127 (Ueber die Structurformeln etc.), S. 241 (Moden der modernen Chemie). Es scheint, dass die modernen Chemiker die Ehre der Erfindung der Structurformeln doch nicht allein tragen wollen. Die Constitutionsformeln Kolbe's sind, wie wohl auch aus dieser Abhandlung hervorgehen dürfte, etwas ganz anderes als typische oder Structurformeln; sie betonen in erster Linie die specifische Natur der Radicale, drücken chemische Gedanken aus, operiren nicht mit Zeichnungen, welche, einem begrifflichen Ausdrucke nicht zugänglich, nur mechanisch dem Gehirn eingedrückt werden können; sie repräsentiren, in so weit sie typisch sind, reale Typen.

Grundlage der organischen Chemie benutzt. Die ausführliche Darlegung der so gewonnenen Anschauungen giebt er aber erst 1859 in seiner an neuen Ideen reichen Abhandlung: „„Ueber den Zusammenhang der organischen und unorganischen Verbindungen."" (Ann. Chem. Pharm. **113**, 293.)

Bethört durch die grundlose Annahme, dass die Lehre von der Valenz aus der Typentheorie hervorgegangen sei, schneidet Ladenburg sich hier eine Interpretation zurecht, welche der wirklichen Sachlage geradezu widerspricht. Aus der zuerst citirten Abhandlung Kolbe's geht klar hervor, dass Frankland die Formulirung, welche Kolbe beanstandet hatte, durchaus nicht so streng verstanden wissen wollte.

Kolbe sagt dort: „Die Zahl der negativen Elemente, womit sich ein gepaartes Radical vereinigt, ist immer abhängig von der Zahl der positiven Elemente, welche in der Verbindung vorhanden sind. Beide, Sauerstoff und Methyl, z. B. in dem Kakodyloxyd und der Kakodylsäure, ergänzen sich in der Weise, dass ihre Summe gleich ist der Zahl von Sauerstoffatomen in denjenigen Oxyden des Arsens (arsenige Säure und Arsensäure), wovon das Kakodyloxyd und die Kakodylsäure die Analoga sind."

Ferner: „Wir" — Kolbe und Frankland — „sind der Ansicht, dass in den Oxyden der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerstoffatome durch eben so viele Atome eines positiven Elementes, z. B. Wasserstoff, Methyl, vielleicht auch die Sauerstoff-haltigen Säureradicale ersetzt werden können, und dass in Folge dieser merkwürdigen Substitution neue conjugirte Verbindungen entstehen, welche sich als die Oxyde selbständiger conjugirter Radicale darstellen, oder, wenn aller Sauerstoff substituirt ist, bald die Radicale selbst (Trimethylantimon) bald Hydrüre, Methylüre u. s. w. sind. Stets nehmen die positiven Eigenschaften eines Elementes, welches sich mit Wasserstoff, Methyl und ähnlichen positiven Radicalen in obiger Weise verbindet, erheblich zu. In gleicher Weise nimmt die Sättigungscapacität der mehrere Atome Sauerstoff enthaltenden Oxyde, wenn sie Basen sind, den Säuren gegenüber, wenn sie Säuren sind,

den Basen gegenüber ab. Das Zinnoxyd $Sn O_2$ ist eine schwache Basis und sättigt zwei Säureatome, das Aethylzinnoxyd $(C_4 H_5) Sn O$ hat stark basische Eigenschaften und verbindet sich nur mit einem Atom Säure zu einem neutralen Salze.“

Ich erkenne in dieser ganzen Darlegung nichts anderes, als die Grundsätze der elektrochemischen Theorie; nur machen Kolbe und Frankland wirklich Ernst mit der bipolaren Beschaffenheit der Elemente. Diese hat zwar Berzelius auch vorhergesehen[1]), aber wegen Mangel an Thatsachen blieb diese Annahme wirkungslos.

Was nun die andere Abhandlung (Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen etc., Ann. Chem. Pharm. Bd. **113**, S. 293 ff.) betrifft, von der Ladenburg rühmend bemerkt, dass sie voll genialer Ideen sei (a. a. O. S. 253), so ist sie wiederum ein sprechendes Zeugniss von der unveränderten elektrochemischen Auffassung Kolbe's.[2]) Ich citire auch hier die nach meiner Ansicht wichtigsten, in erster Linie in Betracht kommenden Sätze.

Gleich im Eingange der eigentlichen Abhandlung, nach Erlediguug des historisch-kritischen Theiles, sagt Kolbe:

„Wenn in der Kohlensäure eines der vier Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff ausgetauscht wird, so resultirt die Ameisensäure, und wenn in analoger Weise noch zwei andere Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt werden, so entsteht Methyloxydhydrat:

$$C_2 O_4 \qquad HO . C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ O_3 \end{matrix} \right. \qquad HO . C_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ O \end{matrix} \right.$$

„Wie schon Bd. **101**, S. 263 der Ann. Chem. Pharm. bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und überhaupt die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituirenpen positiven Elemente, wie Wasserstoff, Methyl u. s. w., zur

[1]) Bereits Schweigger hatte diese Hypothese in seiner krystallelektrischen Theorie aufgestellt. Vgl. meine „Grundlage der modernen Chemie“ S. 21.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 293; 1860.

Linken des Zeichens für das Radical der primären Verbindung zu setzen, wodurch jene Formeln nachstehende Form annehmen:

$$\underbrace{2HO.C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} \quad \underbrace{HO.HC_2O_3}_{\text{Ameisensäure}} \quad \underbrace{HO.H_3C_2O}_{\text{Methyloxydhydrat.“}}$$

Es geht also schon daraus hervor, dass Kolbe die von Frankland den Typikern entlehnte Schreibweise — die Elemente ohne Rücksicht auf ihre elektrochemische Natur unter einander zu setzen — verwirft; er behält den von Berzelius geübten Gebrauch bei, wonach die elektropositiven Glieder einer Verbindung den elektronegativen vorgesetzt werden.

Kolbe fährt fort:

„Hierbei verdient zunächst der Umstand Beachtung, dass die zweibasische Kohlensäure nach Austausch des einen Sauerstoffatoms gegen Wasserstoff zu einer einbasischen Säure wird, und dass wiederum auch das Methyloxyd dieselbe Sättigungscapacität besitzt, wie die Ameisensäure. Die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung hängt auf das Genaueste zusammen mit der Frage, warum überhaupt die Kohlensäure eine zweibasische Säure ist.“

Nach Kolbe ist nämlich die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig von der Anzahl der Sauerstoffatome, welche ausserhalb der betreffenden Radicale stehen; wird z. B. eines dieser extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure durch Wasserstoff oder durch ein gleichwerthiges Alkoholradical ersetzt, so entsteht aus der Kohlensäure die Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.:

$2HO.(C_2O_2)O_2$, Kohlensäure,
$HO.H(C_2O_2)O$, Ameisensäure,
$HO.C_2H_3(C_2O_2)O$, Essigsäure.

Erstrecke sich nun diese Substitution auf das zweite Sauerstoffatom, so erlösche die Basicität. Die resultirenden Verbindungen, die Aldehyde und Acetone, vereinigten sich mit Basen nicht mehr zu Salzen. Es trete aber in ihnen nun ein schwach basischer Charakter zu Tage, erkennbar an

der Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu vereinigen. Unzweifelhaft influirten hierauf die beiden dem Radical angehörenden Sauerstoffatome, welche nun mehr nach aussen treten. Werde durch weiter fortschreitende Substitution auch eins von diesen beiden Sauerstoffatomen gegen Wasserstoff ausgetauscht, so dass von den ursprünglichen vier Sauerstoffatomen der Kohlensäure im Ganzen drei durch drei Wasserstoffatome substituirt seien, so trete das übrig bleibende Sauerstoffatom ganz aus dem Radicale heraus, und man habe nun das Monoxyd eines neuen einatomigen Radicals, des Methyls: $H_3 C_2$, welches sich dem Wasserstoff selbst ganz analog verhalte. Werde schliesslich auch noch das vierte Sauerstoffatom der Kohlensäure durch Wasserstoff substituirt, so resultire das Grubengas, welches man demgemäss auch als die Wasserstoffverbindung des Methyls betrachten könne.

Die verschiedenen Phasen dieser Substitution drückt Kolbe durch folgende Formeln aus:

$2 HO [C_2 O_2] O_2$, Kohlensäure,
$HO . H [C_2 O_2] O$, Ameisensäure,
$H_2 [C_2 O_2]$, Formaldehyd (damals, 1860, noch nicht entdeckt),
$HO . H_3 C_2 O$, Methyloxydhydrat,
$H_4 C_2$, Grubengas.

Die wichtigsten organischen Verbindungen definirt Kolbe nun in folgender Weise:

„Die fetten, aromatischen und verwandten einbasischen Säuren sind Derivate der Kohlensäure, entstanden durch Eintritt von Wasserstoff oder von einem Alkoholradical an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome."

„Acetone sind diejenigen Derivate der Kohlensäure, welche beide extraradicale Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten."

„Aldehyde sind die Derivate der Kohlensäure, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical, das andere durch Wasserstoff substituirt enthalten."

„Alkohole sind die mit einem Atom Hydratwasser verbundenen Derivate der Kohlensäure, welche drei Sauerstoffatome derselben, das eine durch ein dem Wasserstoff analoges zusammengesetztes Radical, die beiden anderen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt enthalten. Nur in dem Methylalkohol finden sich drei Atome Wasserstoff als Substitute jener drei Sauerstoffatome."

„Die zugehörenden Kohlenwasserstoffe enthalten allen Sauerstoff der Kohlensäure durch positive Radicale ersetzt, in dem Grubengas durch vier Atome Wasserstoff, bei den übrigen durch je ein Atom eines Alkoholradicals und je drei Atome Wasserstoff."

Aus dem Dargelegten dürfte zur Genüge hervorgehen, dass Kolbe's Anschauungen sich nur innerhalb der elektrochemischen Ideen bewegen, ja dass sie nur durch diese verstanden werden können. Was allein an den Typiker erinnern könnte, ist, dass Kolbe die Substitution als ein universelles Princip betrachtet; aber auch hierin unterscheidet er sich ganz scharf von jenem, dass er eben die substituirenden Radicale als elektropositive und elektronegative unterscheidet, und dies auch äusserlich, nach der Weise Berzelius', ausdrückt. Wer Kolbe's Abhandlungen von seinem Standpunkte, d. i. von dem des Elektrochemismus studirt, der begreift die Natur einer Säure, eines Alkohols, eines Aldehyds u. s. w.; vergleicht man seine Definitionen mit denen der Typiker, so erscheinen diese als leere Phrasendrechseleien, ohne Hand und ohne Fuss.

Als eine besondere Eigenthümlichkeit der Abhandlung dürfte noch hervorzuheben sein, dass Kolbe den vieratomigen Kohlenstoff durch C_2 ($C = 6$) und nicht durch $C = 12$ ausdrückt. Möglicher Weise liegt hier noch eine Einwirkung Berzelius' vor, der den Wasserstoff stets als Doppelatom einführte; bis zum Jahre 1852 oder 1853 behielt Kolbe die Berzelius'sche Schreibweise bei, um dann die sog. Gmelin'schen oder Wollaston'schen Aequivalentgewichte zu gebrauchen — vielleicht war sein Verhältniss zu Frankland hier nicht ohne Einfluss, der sich stets derselben bediente —; diese vertauschte er dann im Jahre 1869 mit den sog. neuen

Atomgewichten, d. h. er kehrte wieder zu denen Berzelius' zurück, aber mit Berücksichtigung der Vorschläge Gerhardt's: Auflösung des Doppelstriches für Wasserstoff und Halbirung der Formeln. Wie dem auch sei, darüber kann meines Erachtens kein Zweifel sein, dass Kolbe zuerst die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erkannt und zur Grundlage seines Systems gemacht hat.[1])

Ich glaube damit gezeigt zu haben, dass die Ansichten, welche Ladenburg und Andere über Kolbe's und Frankland's Entwicklungsgang, sowie über ihre gegenseitigen Beziehungen verbreitet haben, im Wesentlichen falsch sind; als richtig kann meines Erachtens nur das anerkannt werden, was Kolbe selbst mitgetheilt hat. In seinem Werke: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg" etc., Braunschweig, bei Vieweg 1865, sagt Kolbe S. 30 Folgendes:

„Konnte auch der von Berzelius verfochtene Grundsatz, die Radicale der organischen Chemie seien unveränderliche, durch den elektrochemischen Gegensatz der sie zusammensetzenden Elemente entstandene Atomgruppen, nicht mehr aufrecht erhalten werden, so lag darin doch kein Grund, hiermit zugleich auch die ganze Radicaltheorie fallen zu lassen. Ich habe deshalb im Jahre 1850 die Annahme zu begründen versucht, dass die organischen Radicale, ohne zu zerfallen, Substitutionen des Wasserstoffs durch andere Elemente gestatten, und dass hierdurch secundäre Radicale entstehen, deren Verbindungen häufig noch ähnliche Eigenschaften, wie die der primären Radicale besitzen."

„An die Berzelius'sche Paarlingstheorie mich anlehnend und auf die inzwischen fast unwiderleglich bewiesene folgerichtige Hypothese mich stützend, dass die Essigsäure Methyl als näheren Bestandtheil fertig gebildet enthält, habe ich damals folgende Grundsätze ausgesprochen:"

„Dass in den Acetylverbindungen ein Acetylradical wirklich existirt, dass dieses jedoch nicht vier gleichwerthige Atome Kohlenstoff enthält, sondern dass es aus zwei Atomen Kohlenstoff und einem Atom Methyl als dessen Paar-

---

[1]) Vergl. Blomstrand, l. c. S. 110.

ling zusammengesetzt ist, worin jene beiden Kohlenstoffatome[1]) ausschliesslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, des Chlors etc. bilden;"

„dass in gleicher Weise die übrigen fetten, wie auch die aromatischen Säuren constituirt sind;"

„dass ferner auch die bis dahin als gepaarte Unterschwefelsäuren betrachteten Säuren eine ähnliche Constitution besitzen, nämlich als Oxydhydrate gepaarter Schwefelradicale zu betrachten sind, welche dieselben Alkoholradicale als Paarlinge enthalten, die in den fetten und aromatischen Säuren als solche auftreten;"

„dass in den Paarlingen aller dieser Verbindungen Wasserstoffatome durch Chlor, Untersalpetersäure etc. ohne Auflösung der Atomgruppen ersetzt werden können;"

„dass endlich auch das Kakodyl und die von Frankland entdeckten Organometalle zu jener Klasse gepaarter Radicale gehören."

„Aus diesen Ideen haben sich allmählich die Ansichten entwickelt, welche ich neun Jahre später in der Abhandlung: „„Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen"" niedergelegt habe und welche ich, in einzelnen Punkten modificirt, heute noch festhalte."

„Eine grosse Schwäche jener Hypothese der gepaarten Radicale bestand in der unklaren Vorstellung von der chemischen Verbindungsweise der sogenannten Paarlinge. Es ist Frankland's Verdienst, hierüber zuerst Licht verbreitet und damit zugleich den Begriff der Paarung ganz beseitigt zu haben, indem er erkannte, dass den einzelnen Elementen bestimmte Sättigungscapacitäten (Atomität) zukommen."

„Frankland machte zuerst darauf aufmerksam, dass das mit 2 Atomen Methyl gepaarte Arsen im Kakodyl im günstigsten Falle nur 3 Atome Sauerstoff aufnehmen kann, und dass eben so das Zinn in dem aus 1 Atom Aethyl und 1 Atom Zinn zusammengesetzt betrachteten Stannäthyl nur ein Atom Sauerstoff, das Antimon im Stibäthin nicht

---

1) $C = 6$; $O = 8$.

mehr als zwei Atome Sauerstoff[1]) zu binden vermag, während das Arsen, Zinn und Antimon für sich eine grössere Anzahl Sauerstoffatome sättigen. Es fiel demselben hierbei noch weiter auf, dass in der Kakodylsänre, dem Stannäthyloxyd und Stibäthinoxyd die Summe der Methyl- resp. Aethyl- und Sauerstoffatome jedesmal derjenigen Zahl gleich kommt, welche die höchste Sättigungscapacität der drei Elemente Arsen, Zinn und Antimon ausdrückt, so dass die Anzahl der Atome der Alkoholradicale die der fehlenden Sauerstoffatome jedesmal ergänzt."

„Frankland erkannte hier einen inneren Zusammenhang der Erscheinungen und folgerte aus jenen und anderen Beobachtungen ähnlicher Art, dass die Affinität eines Elementes stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome (einatomiger Radicale) ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird."

„In diesem Satz liegt die erste Andeutung der Ideen über die Atomität der Elemente und die Beziehungen der organischen Verbindungen zu den unorganischen, welche wir, nachdem wir uns über die Bedeutung desselben verständigt und geeinigt hatten, längere Zeit zusammen verfolgten, und noch ehe unsere gemeinschaftlichen Versuche zu einem fertigen Resultat geführt hatten, im Jahre 1856 in der 1857 in den Annalen der Chemie Bd. CI, S. 257 abgedruckten Abhandlung veröffentlichten." (a. a. O. S. 30 u. f.)

Aus dem hier Mitgetheilten geht also ebenfalls hervor, dass beide Forscher in treuem Zusammenwirken diesen schwierigen Punkt aufgehellt haben, dass die Verdienste beider hier nicht getrennt betrachtet werden dürfen und können, dass weder Frankland der zur typischen Auffassung Uebergetretene, noch Kolbe der von ihm hierzu Bekehrte ist.

Ladenburg und Genossen fühlen aber sehr wohl, dass die ganze Typentheorie eine leere Meinung ist, wenn aus ihr nicht die Erkenntniss von der Sättigungscapacität der Grund-

---

[1]) Triäthylstibin $(C_2H_5)_3Sb$; Triäthylstibinoxyd $(C_2H_5)_3SbO$; hier $O = 16$, oben $= 8$.

stoffe nothwendig und allein folgt. Diese Erkenntniss wäre allerdings allein geeignet gewesen, den Bruch der modernen Chemie mit der classischen, mit der von Berzelius und Liebig, zu rechtfertigen; aber Alles, was hierfür beigebracht werden kann, ist, wie wir gesehen haben, nicht stichhaltig.

Wenn Ladenburg (a. a. O. S. 236) sagt: „Die Typentheorie war nur eine formale Anschauung, welche ihre Bedeutung verlor, sobald man den geistigen Inhalt derselben aufgefasst hatte, sie war aber nothwendig gewesen zur Entstehung der sich jetzt entwickelnden Ideen über Atomigkeit" — so ist das zwar eine sehr schöne Phrase, aber nicht mehr und nicht weniger, mit der man sich über den wirklichen Sachverhalt hinwegtäuscht.

Damit habe ich den historisch-kritischen Theil meiner Abhandlung vollendet. In dem Nachfolgenden mache ich nun den Versuch, einige Punkte der elektrochemischen Ideen Kolbe's bestimmter zu fassen, oder, wenn man will, seine Conclusionen zu Prämissen zu machen; dadurch, meine ich, erhalten wir die Grundzüge einer modificirten elektrochemischen Radicaltheorie, welche vielleicht einer allgemeineren Durchführung fähig ist. Ich verhehle mir das Wagniss dieses Vorhabens nicht; aber seit längerer Zeit mit dem Studium der Kolbe'schen Abhandlungen beschäftigt, überhaupt seit mehreren Jahren bemüht, die verschiedenen elektrochemischen Ansichten zu sammeln und zu vergleichen — ich muss hier insbesondere auch der Blomstrand's erwähnen, die an der Durchbildung der folgenden wesentlichen Antheil haben — haben sich nach und nach diese Ideen in mir entwickelt; zur Ueberzeugung wurden sie mir, als ich Kolbe's neuestes Werk: „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie" (1. Heft) studirte. Die dort niedergelegten Ansichten, die zwar im Wesentlichen mit den vorhin dargelegten übereinstimmen, die ich aber doch für freier, durchgebildeter, allgemeiner halten möchte, lassen sich auf die einfachste Weise elektrochemisch deuten, und zwar durch die consequente Durchführung einer Idee, welche Kolbe selbst vor bereits 25 Jahren ausgesprochen hat.

Kolbe sagt in seinem „ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie“ (Bd. I, S. 23) bei Gelegenheit der Differenz mit Frankland Folgendes:

„Es wäre auch denkbar, dass ein jedes Element eine absolut höchste Sättigungscapacität besitzt, und dass derselben nach beiden Seiten hin, sowohl durch Aufnahme eines positiven Elementes, des Wasserstoffs, Aethyls etc., wie durch Verbindung mit einem negativen Element (Sauerstoff, Chlor), Genüge geleistet werden kann, ohne dass darum beide gleiche Functionen zu haben brauchen, wie Frankland annimmt. In diesem Sinne wären etwa die Salpetersäure und das Ammonium zu vergleichen, welches letztere in seinem Radical 4 Atome Wasserstoff mit Stickstoff verbunden enthält, während erstere sich als Oxyd des analogen Radicals NO_4 darstellt.“

Uebertragen wir nun das in unsere heutige Anschauungsweise: setzen wir Chlorammonium = H_4NCl, schreiben wir weiter nach dem Beispiele von Blomstrand die Salpetersäure $\overset{+}{H}\overset{-+}{O}NO_2$, so ergiebt sich folgendes einfache Verhältniss: In dem Chlorammonium sowohl, wie in der Salpetersäure haben wir den fünfwerthigen Stickstoff; bei dem Chlorammonium sind aber vier Werthe des Stickstoffs elektronegativ, sie sind befriedigt durch die vier Atome des elektropositiven Wasserstoffs, ein Werth dagegen ist elektropositiv und durch das elektronegative Chlor gefesselt; in der Salpetersäure aber sind vier Werthe elektropositiv und diese haben sich mit den vier Werthen der 2 Atome Sauerstoff verbunden, während nur ein Anziehungswerth in den elektronegativen Pol gewandert ist, welchem der Sauerstoff des Hydroxyls seinen elektropositiven Pol zukehrt; symbolisch liesse sich diese Vorstellung folgendermaassen wiedergeben:

$$\overset{+}{H_4}\overset{\overset{V}{-+}}{N}\overset{-}{Cl} \qquad \overset{+}{H}\overset{\overset{II}{-+}}{O}\overset{\overset{V}{-+}}{N}\overset{-}{O_2}\ ^{1)}$$

1) Die jeden Unterschied in der Wirkungsweise der Elemente auslöschende Schreib- und Auffassungsweise der modernen Chemiker haben die Vorstellungen über die Rolle des Wasserstoffs im Hydroxyl so verwirrt, dass mir eine nähere Erläuterung nothwendig erscheint.

Die Verbindungen können nun unterschieden werden: 1) in unipolare; bei den Elementen dieser sind die Anziehungswerthe in nur einem Pole angehäuft; 2) in bipolare; hier sind bei den Elementen die Anziehungswerthe auf die beiden Pole vertheilt; die Summe derselben drückt das Sättigungsvermögen des betreffenden Elementes aus; von dem + Pol sind die elektronegativen, von dem — Pol die elektropositiven Elemente gefesselt.

Der Wasserstoff des Hydroxyls spielt dem Säureradical gegenüber dieselbe Rolle, wie nach Berzelius' Theorie das Wasser der Säuren: er ist elektropositiv oder basisch. In den Hydroxyden der Metalle dagegen — Berzelius' Hydraten — ist der Wasserstoff elektronegativ oder sauer, z. B. $\overset{+}{K}\,\overset{\overset{II}{-\,+}}{O}\,\overset{-}{H}$ (vergl. meine „Grundlage der modernen Chemie“ S. 33; ferner Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 99).

Dagegen sagt z. B. v. Gorup: „Als das, den eigenthümlichen Charakter der Säuren bedingende Element betrachten wir den Wasserstoff nicht blos deshalb, weil er in allen wohl charakterisirten[1]) Säuren gemeinsamer Bestandtheil, und bei der Bildung der Salze wesentlich betheiligt ist, sondern auch aus dem Grunde, weil wir sehen, dass den Säuren in ihrer Zusammensetzung sehr nahe verwandte Körper, wenn sie keinen Wasserstoff enthalten, auch keine sauren Charaktere zeigen, dass aber solche Körper, sobald sie die Elemente des Wassers aufnehmen, zu wirklichen Säuren werden. So ist das Salpetersäureanhydrid, die sogenannte wasserfreie Salpetersäure: NO_5, ein sauerstoffreiches Oxyd des Stickstoffs, welches sich in seiner Zusammensetzung von der Salpetersäure, dem sogenannten Salpetersäurehydrat, nur durch die Elemente des Wassers, d. h. durch 1 Verb.-Gew. Sauerstoff und 1 Verb.-Gew. Wasserstoff, welche es weniger enthält, unterscheidet; allein dem Salpetersäureanhydrid gehen alle Merkmale der Säuren völlig ab; bringt man aber damit Wasser in Berührung, so nimmt es dieses unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich dadurch in Salpetersäure: $HO + NO_5 = HNO_6$. Ebenso verhalten sich andere Anhydride.“ (Lehrbuch der anorganischen Chemie 1871, S. 126.)

Es gewährt einen trüben Einblick in das Wesen des menschlichen Geistes, wenn man so etwas in einem Buche liest, das, wie seine ersten Auflagen beweisen, noch Berzelius' Theorie gekannt und gelehrt hat. Also auch die wahre Erkenntniss schützt nicht vor Auf-

---

[1]) Aber auch die Metalloxyde sind nur Basen, insofern sie Wasserstoff in Form von Hydroxyl enthalten; wenigstens können sie erst dann ihre basische Natur durch Reactionen kund geben.

Verbindungen der ersten Gruppe sind: Chlorwasserstoff $\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$, Wasser $\overset{+}{H_2}\overset{\overset{II}{-}}{O}$, Ammoniak $\overset{+}{H_3}\overset{\overset{III}{-}}{N}$, Kohlensäure $\overset{\overset{IV}{+}}{C}\overset{-}{O_2}$, Grubengas $\overset{+}{H_4}\overset{\overset{IV}{-}}{C}$, Fünffach-Chlorphosphor $\overset{\overset{V}{+}}{P}\overset{-}{Cl_5}$, Schwefelsäure-Anhydrid $\overset{\overset{VI}{+}}{S}\overset{-}{O_3}$.

Verbindungen der zweiten Gruppe sind: Kalihydrat $\overset{+}{K}\overset{-+}{O}\overset{-}{H}$, Oxyamin $\overset{+}{H_2}\overset{\overset{III}{-+}}{N}\overset{-+}{O}\overset{-}{H}$, Chlorammonium $\overset{+}{H_4}\overset{\overset{V}{-+}}{N}\overset{-}{Cl}$, Salpetersäure $\overset{+}{H}\overset{-+}{O}\overset{\overset{V}{-+}}{N}\overset{-}{O_2}$, Schwefelsäure $(\overset{+}{H}\overset{-+}{O})_2\overset{\overset{VI}{-+}}{S}\overset{-}{O_2}$, dreibasische Phosphorsäure $(\overset{+}{H}\overset{-+}{O})_3\overset{\overset{V}{-+}}{P}\overset{-}{O}$ u. s. w.

In dem Nachfolgenden möchte ich die Anwendbarkeit dieser Ansicht zunächst nur auf die Constitution der wichtigsten organischen Verbindungen, so wie diese von Kolbe gedeutet wird, zeigen.

Die realen Typen[1]) der organischen Chemie sind das

---

nahme des Irrthums; und wie es im Leben der Völker rückschreitende Metamorphosen giebt, so fehlen auch diese nicht bei wissenschaftlich gebildeten Köpfen. Berzelius hatte schon die Rolle, welche das Wasser in den Säuren und Basen spielt, vollkommen erkannt; er sagt: „Das Wasser spielt gegen Säuren die Rolle einer Basis und gegen Basen die einer Säure; es ist in allen Temperaturen über 0° ein flüssiges Oxyd, welches überall vorhanden ist, und mit welchem also dieses Verhalten leichter, als mit irgend einem anderen, hat beobachtet werden können. . . . . Der Vorzug des Wassers liegt in dessen Eigenschaft, in niederen Temperaturen flüssig zu sein, und leichter, als die meisten anderen, substituirt werden zu können." (Lehrbuch etc. Bd. 1, S. 458.)

Sagen wir heute einfach: der typische oder extraradicale Wasserstoff bedingt die Reactionsfähigkeit eines Moleküls; er ist sowohl elektropositiv als negativ: ganz wie es das damit verbundene Radical gebietet. Dieses indifferente Element, das überall dabei ist, überall sich nützlich macht, aber nirgends eine entscheidende Rolle spielt, ist deshalb auch mit Fug und Recht das Ur- und Grundelement der modernen Chemie!

[1]) Die Bezeichnung reale Typen stammt von Kolbe. Wie man heute Kolbe den Vorwurf macht, selbst Structurchemiker zu sein, so hatte man ihm, als die Typentheorie noch in der Mode war, vorge-

Grubengas $\left.\begin{matrix}\overset{+}{H}\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\overset{-}{C}$ und die Kohlensäure $\overset{+}{C}\overset{-}{O}_2$. — Durch Combination dieser beiden Typen, dadurch dass das „fette

---

halten, er sei ja selbst Typiker. Diesen Vorwurf hat aber Kolbe in einer Abhandlung: „Ueber die realen Typen der organischen Chemie" (das chemische Laboratorium der Universität Marburg, S. 515) sattsam widerlegt; ich entnehme derselben folgende Stellen:

„Ich habe vor länger als sechs Jahren, zuerst in Gemeinschaft mit Frankland, der Typentheorie eine andere Betrachtungsweise der organischen Verbindungen entgegengestellt, und dieselben gleichfalls auf Typen zurückgeführt. Man hat neuerdings behauptet, dass meine Betrachtungsweise und meine Typen von denen der Typentheorie nicht sehr verschieden seien, und dass ich dem Typus: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, blos noch einen vierten, nämlich den Typus Kohlensäure, hinzugefügt habe."

„Nichts ist verkehrter, als diese Auffassung. Abgesehen davon, dass ich ausser dem Typus Kohlensäure noch zahlreiche andere, z. B. den Typus C_2O_2, S_2O_4, S_2O_6 u. a. m. annehme, so herrscht auch an und für sich zwischen meinen Typen und denen der Typentheorie eine Grundverschiedenheit, und diese besteht eben darin, dass meine Typen reale, die der Typentheorie aber formale Repräsentanten der organischen Verbindungen sind. Ein im Sinne der Typentheorie auf den Typus Wasser zu beziehender Körper braucht weder Wasserstoff, noch Sauerstoff, also keinen einzigen Bestandtheil der typischen Verbindung zu enthalten, und gleichfalls zählt die Typentheorie dem Ammoniaktypus Verbindungen zu, welche nicht nur die typischen Wasserstoffatome, sondern auch den Stickstoff durch andere Radicale ersetzt enthalten."

„Auch ich vergleiche eine Menge organischer Verbindungen mit dem Ammoniak als realen Repräsentanten dieser Classe von Körpern, aber nur solche, welche, gleich dem Ammoniak, den dreiatomigen Stickstoff als Grundradical besitzen."

„Wenn die Typentheorie neben den bisherigen drei Typen jetzt noch einen Kohlensäuretypus acceptirt, so muss sie denselben ihren Principien gemäss blos als Musterbild der Verbindungen vieratomiger Elemente überhaupt betrachten, und wird deshalb auf diesen Typus unter Anderem auch die von v. Oefele entdeckte" — l. c. S. 455 beschriebene — „Verbindung: $(C_4H_5)_3S_2J$ mit dem vieratomigen Schwefel als Grundradical beziehen können."

„Nach meiner Auffassung der Typen organischer Verbindungen

Kohlenstoffatom," das „Kolbe'sche Haupt"[1]) bipolar wird, d. h. seine Anziehungswerthe sowohl auf den elektropositiven, als negativen Pol vertheilt, sind die Kohlenstoffverbindungen höherer Ordnung entstanden.

Die Alkohole enthalten ein Kohlenstoffatom, von dem drei Anziehungswerthe durch drei elektropositive Wasserstoffatome oder Alkoholradicale gebunden sind, während an den vierten der elektronegative Pol des Sauerstoffs des Hydroxyls gefesselt ist:

$$\left.\begin{matrix}\overset{+}{H}\\H\\H\end{matrix}\right\}\overset{\overset{IV}{-+}}{C}\;\overset{-+}{O}\;\overset{-}{H} \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{+}{C}H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\;\overset{-+}{O}\;\overset{-}{H}$$

Carbinol. Methylcarbinol.

---

können dem Kohlensäuretypus durchaus nur solche Körper zugezählt werden, welche den vieratomigen Kohlenstoff als Grundradical wirklich besitzen."

Auf diese Abhandlung dürfte um so mehr aufmerksam gemacht werden, weil sie sich nur in dem bezeichneten Werke vorfindet und weder in die Annalen der Chemie, noch in eine andere Zeitschrift übergegangen ist. Wenn übrigens die Typiker oder Structurchemiker Kolbe als ihren Gesinnungsgenossen ansehen, so hat dies einen guten psychologischen Grund. Denn wer an einer verkehrten Auffassung krankt, der wird diese nothwendig in alle darauf bezüglichen Verhältnisse hinein tragen, denn sonst hätte er sie ja nicht mehr, müsste er sie abgestreift und als verkehrt erkannt haben. Jedes Urtheil über einen Anderen, welcher nicht mit der Menge geht, ist zugleich ein Kriterium unseres eigenen Geistes. Das Maass des Wesens ist das Maass seines Verstandes, seines Urtheilvermögens.

Unserer Zeit fehlt vor Allem die Fähigkeit der pietätvollen Vertiefung in die Werke unserer Meister. Die Mehrzahl, vorausgesetzt, dass sie überhaupt wahre Meister studirt, sucht nur so viel aus ihnen zu erhaschen, als sie für ihre nächsten Bedürfnisse nöthig zu haben glaubt. Man lebt in unserer Zeit von heute auf morgen, von der Hand zum Munde. Geschädigt wird dadurch die wahre Wissenschaft nur wenig; denn der Geist dieser Proletarier vom Geist stirbt mit ihnen, aber der Geist der Meister lebt und wirkt bis in die fernsten Zeiten.

[1]) Erlenmeyer in seiner Kritik der Auffassung Kolbe's bei Gelegenheit der Rede: „Die Aufgabe des chemischen Unterrichts," München 1871.

$$\left.\begin{matrix}\overset{+}{C}H_3\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\}\overset{IV}{\overset{-+}{C}}\ \overset{-+}{O}\ \overset{-}{H}\qquad \left.\begin{matrix}\overset{+}{C}H_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\ \overset{-+}{O}\ \overset{-}{H}$$

Dimethylcarbinol. Trimethylcarbinol.

Dass der Sauerstoff seinen elektronegativen Pol dem Kohlenstoffatom zukehrt, beweist unter Anderem auch der Umstand, dass das Hydroxyl leicht durch Chlor ersetzt werden kann, so im Chloräthyl:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ H_2\end{matrix}\right\}\overset{IV}{\overset{-+}{C}}\ \overset{-}{Cl}.$$

„Die Aldehyde sind Verbindungen des Kohlensäureradicals CO mit einem Atom eines Alkoholradicals und einem Atom Wasserstoff.“ (Kolbe, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, S. 23).

Der Uebergang eines Alkohols in Aldehyd würde also darin bestehen, dass der bipolare Sauerstoff unipolar wird, d. h. seine beiden Anziehungswerthe wandern in den elektronegativen Pol; nach der früher gegebenen Deutung Kolbe's könnte man auch sagen, der extraradicale Sauerstoff wird intraradical. Das oxydirend wirkende Sauerstoffatom bindet den Wasserstoff des Hydroxyls und ein weiteres typisches elektropositives zu Wasser:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{+}{C}H_3\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\overset{IV}{\overset{-+}{C}}\ \overset{-+}{O}\ \overset{-}{H}}_{\text{Aethylalkohol.}} + O = \overset{+}{H}_2\overset{-}{O} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{+}{C}H_3\\ H\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\ \overset{-}{O}}_{\text{Aldehyd.}}$$

Schreitet die Oxydation noch weiter fort, so wird das noch vorhandene Wasserstoffatom durch ein Atom Sauerstoff mit dem Kohlensäureradical verbunden; die entstandene Verbindung ist eine Säure, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{+}{C}H_3\\ H\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\ \overset{-}{O}}_{\text{Aldehyd.}} + O = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{+}{C}H_3\\ \overset{+}{H}\ \overset{-+}{O}\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\ \overset{-}{O}}_{\text{Essigsäure.}}$$

Um diese Vorstellung klar auszudrücken, müssen wir die angegebene Schreibweise anwenden und nicht z. B. folgende: $CH_3\,COOH$; aber auch hierin läge keine Neuerung, denn wir würden hier nur wieder zu dem von Kolbe früher geübten Gebrauche zurückkehren, wonach das basische Wasser einer Säure — in unserem Falle der basische Wasserstoff — zur Linken gesetzt wird. Im Uebrigen ist die Deutung der Constitution genau dieselbe, denn: „Carbonsäuren nennen wir die Verbindungen des Kohlensäureradicals, einerseits mit einem Alkoholradical, andererseits mit einem Hydroxyl, d. h. mit durch Sauerstoff copulirtem Wasserstoff, welcher durch Metalle oder durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. In jenem Falle entstehen die Metallsalze, in diesem zusammengesetzte Aether." (a. a. O. S. 24.)

Es folgt von selbst, dass die gleiche Auffassung auf die Di- und Tricarbonsäuren anzuwenden ist; diese leiten sich ab von zwei resp. drei Molekülen Kohlensäure, welche statt einwerthiger Alkoholradicale zwei- oder dreiwerthige Radicale besitzen, z. B. die Aethylendicarbonsäure (Bernsteinsäure):

$$\begin{matrix}(\overset{+}{H}\,\overset{-+}{O})_2 & \overset{\overset{IV}{-+}}{C}\,O \\ C_2H_4 & C\,O\end{matrix}$$ und die Aethintricarbonsäure $$\begin{matrix} & (HO)_3\,CO \\ C_2H_3 & CO. \\ & CO\end{matrix}$$

Als die Aldehyde der secundären Alkohole würden wir ebenfalls die Ketone erkennen, während andererseits auch klar ersichtlich ist, dass dieselben keine Carbonsäuren bilden können:

$$\left.\begin{matrix}\overset{+}{CH_3}\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\,\overset{-+}{O}\,\overset{-}{H} + O = H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{+}{CH_3}\\ CH_3\end{matrix}\right\}\overset{-+}{C}\,\overset{-}{O}}_{\text{Aceton}};$$

denn „die Ketone sind Verbindungen des Kohlensäureradicals mit je zwei Alkoholradicalen. Sie sind den Aldehyden zu vergleichen und unterscheiden sich von diesen in ihrer Zusammensetzung dadurch, dass sie das eine typische Wasserstoffatom derselben durch ein Alkoholradical ersetzt enthalten."

Es ist klar, dass, wenn es gelänge, dieses Radical durch

Sauerstoff mit dem Kohlensäureradical zu copuliren, die Verbindung doch keine Säure wäre.

Die Aether, sowohl die mit zwei gleichen, wie die mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, sind wie das Wasser constituirt:

$$\underbrace{\overset{+}{C}H_3\ \overset{--}{O}\ \overset{+}{C}H_3}_{\text{Methyläther.}} \qquad \underbrace{\overset{+}{C}H_3\ \overset{--}{O}\ C_2\overset{+}{H}_5}_{\text{Methyläthyläther.}}$$

Die sog. Ester sind Säuren, deren elektropositive Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5O \end{matrix}\right\} CO}_{\text{Essigsaures Aethyloxyd.}} \qquad \underbrace{\overset{+}{C}_2H_5\ \overset{-+}{O}\ \overset{-+}{N}\ \overset{-}{O}_2}_{\text{Salpetersaures Aethyloxyd.}}$$

Die Aethersäuren sind den sauren Salzen der mehrbasischen Säuren vergleichbar:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} SO_2}_{\text{Aetherschwefelsäure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2\overset{+}{H}_5\ \overset{-+}{O} \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} \overset{\overset{v}{-+}}{P}\ \overset{-}{O}}_{\text{Zweibasische Aetherphosphorsäure.}}$$

„Die Sulfonsäuren sind die von der Schwefelsäure sich ableitenden einbasischen Säuren, welche das zweiwerthige Schwefelsäureradical nur mit einem Atom Hydroxyl verbunden und an Stelle des zweiten Hydroxyls des Schwefelsäurehydrats ein Alkoholradical enthalten.“ (Kolbe, a. a. O. S. 26.)

Z. B. Aethylsulfonsäure $\left.\begin{matrix} C_2\overset{+}{H}_5 \\ \overset{+-+}{HO} \end{matrix}\right\} \overset{-+}{S}\ O_2.$

Da nach dieser Vorstellung der Sauerstoff des Hydroxyls dem Radical der Schwefelsäure seinen elektropositiven Pol zukehrt, so erscheint sie mir sehr geeignet, einsehen zu lassen, dass das Hydroxyl überhaupt durch elektropositive Radicale ersetzt werden kann; es ist dies ein Cardinalpunkt der Theorie Kolbe's, nach welcher alle organischen Ver-

bindungen aus unorganischen Verbindungen durch wunderbar einfache Substitutionen entstehen können. Ich muss gestehen, dass diese Vorstellung mir eben in diesem Punkte dunkel geblieben war, während ich jetzt die Richtigkeit derselben vollkommen einzusehen vermag.

Wird auch das zweite Hydroxyl durch ein Alkoholradical ersetzt, so erhalten wir die Sulfone; es sind dies „die Ketone der Schwefelsäure; sie stehen zu dieser in derselben Beziehung, wie die Ketone zur Kohlensäure, d. h. sie enthalten das Schwefelsäureradical mit zwei, entweder gleichen oder verschiedenen, einwerthigen Alkoholradicalen verbunden.“

$$\begin{matrix} C_2\overset{+}{H}_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \overset{\overset{VI}{-+}}{S}\,\bar{O}_2 .$$

Der Aldehyd der Aethylsulfonsäure wäre:

$$\begin{matrix} C_2\overset{+}{H}_5 \\ \overset{+}{H} \end{matrix} \overset{\overset{VI}{-+}}{S}\,\bar{O}_2 .$$

Den Sulfonen entsprechen weiter die Sulfoxyde, „worin der vierwerthige Schwefel ebenso fungirt, wie in jenen der sechswerthige Schwefel, z. B. Diäthylsulfoxyd“:

$$\left.\begin{matrix} C_2\overset{+}{H}_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \overset{\overset{IV}{-+}}{S}\,\bar{O} .$$

„Sulfine heissen die Verbindungen des vierwerthigen Schwefels, welche diesen Schwefel mit drei Atomen einwerthiger Alkoholradicale verbunden enthalten, und in denen die resultirenden einwerthigen Radicale, z. B. $(C_2H_5)_3S$, mit einem Atom eines Haloids oder mit Hydroxyl ähnlich verbunden sind, wie Chlor oder Hydroxyl mit Natrium zu Chlornatrium resp. Natriumoxydhydrat. Die Oxydhydrate der Sulfine sind, wie das Natronhydrat, starke Basen.“ (a. a. O. S. 27.) Diese Definition dürfte durch folgende Formel einen entsprechenden Ausdruck finden:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} C_2\overset{+}{H}_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} \overset{IV}{\overset{-+}{S}}\ \overset{-+}{O}\ \overset{-}{H}}_{\text{Triäthylsulfinoxydhydrat.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{l} C_2\overset{+}{H}_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} \overset{IV}{\overset{-+}{S}}\ \overset{-}{J}}_{\text{Triäthylsulfinjodid.}}$$

Die Oxysäuren enthalten möglicher Weise das den Wasserstoff substituirende Hydroxyl als $\overset{-+}{O}\ \overset{-}{H}$, z. B. Milchsäure,

$$\left.\begin{array}{l} C_2\left\{\begin{array}{l} H_4 \\ \overset{-+}{O}\ \overset{-}{H} \end{array}\right. \\ \quad\overset{+}{H}\ \overset{-+}{O} \end{array}\right\} CO.$$

Jedoch lassen sich diese und ähnliche Vorstellungen nicht a priori abfertigen; würden sie jedoch experimentell begründet werden können, so dürften unter Anderem die Isomerien der Chlorpropionsäuren u. s. w. eine sehr einfache Erklärung finden.

Mit dieser Abhandlung wünsche ich gezeigt zu haben, dass die elektrochemischen Vorstellungen nach wie vor der Leitstern unserer theoretischen Betrachtungen sein können. Die soeben entwickelten Ideen besitzen mir aus dem Grunde einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, weil ich sie als nothwendige Consequenz derer von Berzelius, Kolbe, Frankland und Blomstrand ansehen möchte. Ich habe hier nur beabsichtigt, dieselben in so weit auszudehnen, als sie sich auf die Constitution der best gekannten Verbindungen, ohne irgend eine Aenderung der hierdurch ausgedrückten Vorstellungen, anwenden lassen; in Details konnte und durfte ich hier nicht eingehen; so weit es mir aber bis jetzt möglich war, ihre Anwendbarkeit zu verfolgen, haben sie sich bewährt. Die elektrochemischen Vorstellungen haben wenigstens den Werth, dass sie uns zwingen, die Constitution der Verbindungen begrifflich zu deuten, chemische Gedanken damit auszudrücken; sie setzen damit von vorn herein unserer Phantasie heilsame Schranken und sind am besten geeignet, das leere Formelspiel, das öde Schematisiren auf dem Papiere wieder aus der Wissenschaft zu verdrängen. (Vergl. Kolbe, Kurzes Lehrb. der org. Chemie 1879, S. 153.)

Wer aber heute auch das nicht einzusehen vermag, den möchte ich noch an die Worte erinnern, welche Liebig ausgesprochen, nachdem er Brodie's Affinitätstheorie dargelegt hatte. Liebig sagte: „Ich halte es nicht für angemessen, diesen Anwendungen von Brodie's Theorie eine grössere Ausdehnung zu geben, da man sogleich auf Schwierigkeiten in der Erklärung stösst, die sich nur durch weitere Hypothesen lösen lassen; allein unsere gewöhnlichen Vorstellungen über die chemischen Kräfte sind so wenig entwickelt und unvollkommen, dass eine jede erweiternde Ansicht, auch wenn sie nur einige Fälle für sich hat, Berücksichtigung verdient."

Bamberg, im Juli 1879.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilinsäure;

von

Dr. Conrad Laar.

Die Sulfanilinsäure, zweifelsohne die am leichtesten zugängliche von sämmtlichen Amidosäuren, spielt in der chemischen Literatur eine nicht unwichtige Rolle und scheint neuerdings, seit Einführung der als Tropäolin, Chrysoin etc. bezeichneten Farbstoffe, sogar eine technische Bedeutung erlangen zu sollen.

Auffallender Weise ist dennoch das Verhalten derselben einer Anzahl wichtiger Reagentien gegenüber noch unerforscht, ja selbst die Salze sind nur wenig studirt. Zur Ausfüllung dieser Lücken einen Beitrag zu liefern, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, deren Schwerpunkt in der Untersuchung der Reaction zwischen Sulfanilinsäure und Fünffach-Chlorphosphor liegt.

Der Beschreibung der von mir erhaltenen Resultate sei mit kurzen Worten die Geschichte der in Rede stehenden Säure und ihrer Isomeren vorangeschickt, da es in der That nicht uninteressant ist, den Einfluss zu verfolgen, welchen

der Wechsel in den theoretischen Anschauungen auf die Auffassung dieser Verbindungen ausgeübt hat.

Von Gerhardt[1]) im Laufe seiner bekannten Arbeiten über die Anilide im Jahre 1845 entdeckt, wurde die Sulfanilinsäure von demselben späterhin mit der von Laurent[2]) durch Reduction der Nitrophenylsulfonsäure erhaltenen Säure für identisch angesehen[3]), was bei diesem hervorragenden Chemiker, gerade in seiner Eigenschaft als Urheber der Typentheorie, um so auffallender erscheint, als er bei einer anderen Gelegenheit auf den Unterschied zwischen dem eigentlichen Sulfanilid und dem Diamidophenylsulfon besonders aufmerksam macht.[4]) So konnte denn auch Kolbe in seiner Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen“ [5]) mit Recht die Nichtidentität dieser beiden Säuren, als Sulfanilidsäure einer- und als Amidophenylschwefelsäure andererseits, behaupten; in der That gelang es bald darauf, im Jahre 1861, Schmitt[6]), erhebliche Differenzen zwischen denselben nachzuweisen, wodurch die Kolbe'sche Ansicht vollständig bestätigt erschien.

Als nun aber Kekulé seine Theorie der aromatischen Verbindungen aufgestellt hatte, erklärte er[7]) mit Hülfe derselben den vorliegenden Isomeriefall auf eine Weise, welche mit der Beständigkeit der Sulfanilinsäure, sowie dem Uebergang derselben in eine Diazoverbindung und in Phenolsulfonsäure allerdings besser harmonirte, als die nach den damals bekannten Bildungsarten dieser Säure a priori wahrscheinlichere Anschauung von Kolbe und von Schmitt. Nach der jetzt allgemein adoptirten Ansicht ist bekanntlich auch die Sulfanilinsäure eine Amidophenylsulfonsäure, und zwar

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **10**, 5. L'Institut **13** (No. 608) 342. Dies. Journ. **38**, 348. Ann. Chem. Pharm. **60**, 312.

[2]) Compt. rend. **31**, 538.

[3]) Lehrb. **3**, 120.

[4]) Lehrb. **4**, 777.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 293.

[6]) Daselbst **120**, 132.

[7]) Chem. d. Benzolder. S. 460.

zufolge den Untersuchungen von Victor Meyer und Ador[1]), welche von Nölting[2]), sowie von Limpricht und Berndsen[3]) bestätigt worden sind, die der Parareihe angehörige Verbindung.

Für die Erkenntniss der Constitution der Sulfanilinsäure war endlich der von den letztgenannten Chemikern gelieferte Nachweis, dass dieselbe, neben einer weiteren isomeren Verbindung, gleichzeitig mit der Laurent'schen Säure sich bilde, von hervorragender Bedeutung.

Als eigentliche Sulfanilidsäure $SO_2 \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ OH \end{cases}$ darf man wohl eine Säure auffassen, welche schon i. J. 1855 Hilkenkamp[4]) durch Reduction von Nitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak in Gestalt ihres Ammoniumsalzes erhalten zu haben glaubte und, ziemlich unglücklich, als Thiobenzolsäure bezeichnet hatte. Wenn Schmitt dieser Säure keine Erwähnung thut, so ist der Grund dazu jedenfalls in der Unsicherheit, welche über die Existenz derselben herrscht, zu finden.[5]) Da indessen verschiedene Bildungsweisen der Sulfanilinsäure die Vermuthung nahe legen, dass dieselbe doch mit der wahren Sulfanilidsäure in einem näheren Zusammenhange stehe und sich möglicherweise aus derselben durch Umlagerung bilden könne, so wäre eine von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Wiederholung der Hilkenkampschen Versuche sehr erwünscht.[6])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **156,** 290; **159,** 1. M. u. A. wiesen die Beziehung der Sulfanilin- zur Terephtalsäure nach. Sie führen damals, im Jahre 1871, auch die Resorcinbildung als in gleichem Sinne sprechend an, während ihnen die Entstehung von Chinon einigermaassen unerklärlich ist. Gegenwärtig wird jene überhaupt nicht mehr als beweiskräftig, die Oxydirbarkeit zu Chinon aber als charakteristisch für die Paraverbindungen angesehen!

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **8,** 819 (Corresp.).

[3]) Daselbst **7,** 1351; **8,** 431, 729, 1065.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **95,** 86.

[5]) Auffallender ist es dagegen, dass umgekehrt Hilkenkamp die von den französischen Chemikern entdeckten Säuren ganz unbeachtet lässt.

[6]) Für die Annahme einer derartigen Beziehung zwischen der Sulfanilin- und der Sulfanilidsäure würde auch die von Schmidt und

Immerhin dürfte für die Gerhardt'sche Säure der Name „Sulfanilinsäure“ dem gebräuchlicheren, aber offenbar falschen „Sulfanilsäure“ [1]) vorzuziehen sein.

Nach dieser kurzen historischen Einleitung zu meinen eigenen Untersuchungen übergehend, habe ich zunächst über

die Säure

selbst einige Bemerkungen zu machen.

Zur Darstellung derselben bediente ich mich des Verfahrens von Hofmann und Buckton[2]) (Behandeln von Anilin mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure) und zwar in der von Goslich[3]) beschriebenen Modification, indem ich schliesslich bis auf 180—200° erhitzte. Schmitt schreibt vor, bis zum Auftreten von schwefliger Säure zu erwärmen; diese entwickelt sich indessen in deutlich wahrnehmbarer Menge erst bei einer Temperatur von weit über 200°, wobei beträchtliche Verkohlung eintritt, während bei Innehalten der angegebenen niedrigeren Temperatur sofort ein nur wenig gefärbtes Product resultirt. Die Bildung der Säure ist bald vollendet; bei längerem Erhitzen bemerkt man manchmal schon in der Wärme die Ausscheidung von Krystallen derselben.

Zur Darstellung kleinerer Quantitäten habe ich es bequemer gefunden, anstatt die Schwefelsäure zu dem in einer Schale befindlichen Anilin, mit Victor Meyer und Ador[4]) umgekehrt letzteres in einen mit der ersteren gefüllten

---

Schaal (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1367) nachgewiesene Identität der Naphtylaminsulfonsäure mit der von Piria (Ann. Chem. Pharm. 78, 34; Ann. Chim. Phys. [3] 31, 217) neben der Sulfonnaphtalidid-(Thionaphtam-)säure erhaltenen Naphthionsäure sprechen; nur unter solchem Gesichtspunkte ist es überhaupt verständlich, wenn jene Chemiker sagen, dass die Analogie zwischen der Sulfanil- und der Naphthionsäure sie veranlasst habe, die Identität der letzteren mit der von Laurent aus Nitronaphtalinsulfonsäure erhaltenen Säure zu bezweifeln.

[1]) Die Chloranil- und die Nitranilsäure führen allerdings ihre Namen mit noch weniger Berechtigung.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 63.

[3]) Daselbst **180**, 96.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 5.

Kolben einzutröpfeln, wodurch das lästige Festwerden der Masse ziemlich vermieden wird; nachdem alles Anilin zugesetzt ist, wird der Kolben in eine Schale entleert und die Reaction wie gewöhnlich zu Ende geführt.

Goslich giebt an, neben den gewöhnlichen, leicht verwitternden Blättern der Sulfanilinsäure luftbeständige, säulenförmige Krystalle mit demselben Wassergehalt von 1 Molekül beobachtet zu haben. Ich erhielt dieselben ebenfalls aus den schwach eingedampften Mutterlaugen, kann indessen hinzufügen, dass sie sich morphologisch ohne Schwierigkeit auf die gewöhnlichen Krystalle der Säure zurückführen lassen, wie die letzteren denn überhaupt nach den verschiedensten Dimensionen ausgebildet, grossentheils auch sehr verzerrt, auftreten. Aus concentrirteren Lösungen erhaltene Prismen verwitterten ebenso rasch, wie die Blätter. Die, wie schon lange bekannt, rhombischen Krystalle sind von dem basischen Pinakoid, durch dessen Vorherrschen die Blätter entstehen, dem Makropinakoid und der oft sehr ungleichmässig vertretenen Pyramide begrenzt; seltener kommt auch das Brachypinakoid hinzu.

Aus sehr verdünnten, etwa einprocentigen Lösungen schiessen nun aber monokline[1]), ebenfalls leicht verwitternde Krystalle an, welche 2 Moleküle Wasser enthalten:

0,3235 Grm. verloren bei 100° 0,056 Grm. H_2O = 17,3 pCt.

Die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. . 2H_2O$ verlangt 17,2 pCt.

Die Krystalle werden von dem vorherrschend ausgebildeten basischen Pinakoid, dem Orthopinakoid, der positiven und der mit auffallender Regelmässigkeit fast stets nur einflächig auftretenden negativen Hemipyramide begrenzt.

Wir finden somit auch hier wieder die Regel bestätigt, dass eine und dieselbe Substanz in um so unregelmässigeren Formen krystallisirt, je mehr Wasser sie gebunden enthält.

In einer Krystallisation aus verdünnter Lösung beob-

---

[1]) Diese, sowie alle übrigen krystallographischen Angaben sind nur auf Augenmaass, nicht auf goniometrische Bestimmungen gegründet.

achtete ich einmal neben den klinoëdrischen Krystallen auch solche der rhombischen Form. Die Flächen derselben waren indessen ganz rauh, und bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass hier eine Pseudomorphose der monoklinen Säure nach der rhombischen vorlag.

Wie demnach die Sulfanilinsäure in zwei Formen mit verschiedenem Wassergehalte, so krystallisirt nach Limpricht und Berndsen[1]) auch die Orthoamidophenylsulfonsäure entweder mit $^1/_2\,H_2O$ oder wasserfrei. Die Metamidophenylsulfonsäure enthält $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser. Armstrong[2]) erhielt indessen durch Reduction einer aus Nitrobenzol mittelst Sulfuryloxychlorid dargestellten Säure eine Amidophenylsulfonsäure mit 1 Molekül Wasser; wenn er es hier nicht mit einem Gemenge zu thun hatte oder wenn man nicht an eine der Fittica'schen vierten Nitrobenzoësäure entsprechende vierte Nitrophenylsulfonsäure denken will, so krystallisirt möglicherweise also auch die dritte Isomere mit verschiedenen Krystallwassermengen.

Salze der Sulfanilinsäure.

Gerhardt hat mehrere Salze der Sulfanilinsäure dargestellt, jedoch nur zum Theil näher untersucht. Da mir eine Beschreibung neuer Salze ohne hervorragendes Interesse zu sein schien, so glaubte ich mich im Wesentlichen auf Krystallwasserbestimmungen mit den schon dargestellten beschränken zu sollen.

Das sulfanilinsaure Natron hat die Zusammensetzung $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix}\right. . 2\,H_2O$. In den Referaten über die Gerhardt'sche Arbeit, zweifelsohne auch in der mir leider nicht zugänglichen Originalabhandlung selbst, findet sich zwar die von da in die Handbücher übergegangene Angabe, dass dasselbe 1 Molekül Wasser enthalte, doch beruht dies jeden-

1) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 457.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 356. Zeitschr. f. Chem. [2] 7, 321. Journ. Chem. Soc. [2] 9, 173.

falls nur auf einem Druckfehler, da Gerhardt's eigene Analyse 2 Moleküle ergiebt. Dasselbe Resultat erhielt auch ich.

1,436 Grm. verloren bei 110° 0,220 Grm. H_2O = 15,3 pCt.
1,8395 Grm. verloren 0,287 Grm. H_2O = 15,6 pCt. Berechnet 15,6 pCt.

Das Salz krystallisirt aus stark concentrirter Lösung in Blättern, aus verdünnterer in schönen Platten, welche dem rhombischen System angehören, und an welchen man folgende Flächen beobachten kann: oP, P, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$.

Sulfanilinsaures Kali, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3K\end{matrix}\right. . 1^1/_2 H_2O$.

1,870 Grm. verloren bei 110° 0,216 Grm. H_2O = 11,55 pCt.
1,417 Grm. verloren 0,160 Grm. H_2O = 11,3 pCt. Ber. 11,3 pCt.
0,287 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,118 Grm. K_2SO_4 = 18,4 pCt. K. Ber. 18,5 pCt.

Flache rhombische Prismen, durch mehrere Pyramiden und das basische Pinakoid begrenzt.

Aus Alkohol, worin es selbst in der Siedhitze nur schwer löslich ist, krystallisirt das Salz in feinen Nadeln.

Das Ammonsalz enthält ebenfalls $1^1/_2$ Moleküle Wasser, welche es bei 100° oder im Vacuum über Schwefelsäure abgiebt.

1,9835 Grm. verloren 0,2555 Grm. H_2O = 12,9 pCt. Ber. 12,4 pCt.

Es krystallisirt in flachen rhombischen Prismen, jedoch in anderer Ausbildung wie das Kalisalz. Die Lösung wird beim Eindampfen sauer.

Sulfanilinsaurer Baryt, $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2 Ba . 3^1/_2 H_2O$.

0,6965 Grm. verloren bei 110° 0,081 Grm. H_2O = 11,6 pCt.
3,213 Grm. verloren 0,3705 Grm. H_2O = 11,5 pCt. Ber. 11,6 pCt.

Schöne rhombische Prismen der Formel $\infty\bar{P}\infty . \infty P . \bar{P}\infty$.

Das sulfanilinsaure Kupfer wurde von Gerhardt in kurzen schwarzgrünen Prismen von der Zusammensetzung $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2 Cu . 4 H_2O$ erhalten, welche ihr Krystallwasser erst bei einer über 100° liegenden Temperatur abgaben. Ich

erhielt ein ebenso aussehendes Salz mit dem gleichen Gehalt an Krystallwasser; dasselbe wurde aber durch Erhitzen auf 100° vollständig ausgetrieben.

2,4695 Grm. verloren 0,3705 Grm. H_2O = 15,0 pCt.

1,262 Grm. verloren 0,1865 Grm. H_2O = 14,8 pCt. Ber. 15,0 pCt.

0,4665 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,094 Grm. $Cu_2S + CuO$ = 16,1 pCt. Cu. Ber. 15,6 pCt.

Die entwässerten Krystalle waren ferner nicht gelb, sondern bei 100° röthlichbraun, bei gewöhnlicher Temperatur grün.

Sollte dieser Unterschied zwischen dem von Gerhardt und dem von mir dargestellten Salze dem Unterschiede der beiden rhombischen Sulfanilinsäuremodificationen parallel gehen?

Bei stärkerem Erhitzen zeigte auch mein Salz das von Gerhardt beschriebene starke Aufblähen.

Das Silbersalz krystallisirt nach Gerhardt in wasserfreien Schüppchen.

Das verhältnissmässig schwer lösliche Anilinsalz bildet Nadeln, welche sich indessen nur aus concentrirten Lösungen isolirt, aus verdünnteren dagegen zu mikrokrystallinischen Rosetten vereinigt ausscheiden und, wie sämmtliche bisher untersuchte Salze des Anilins, kein Krystallwasser enthalten. Dieser Körper ist wegen seiner anomalen Zusammensetzung, welcher die Formel $2\,C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \right. . C_6H_7N$ entspricht, und wegen seines Verhaltens beim Erhitzen nicht uninteressant.

0,292 Grm. gaben 23 Ccm. Stickgas. T. = 20°, Bar. = 756,3 Mm.

0,203 Grm. gaben 0,226 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
N	9,6	9,0
S	14,6	15,3

(Ein neutrales Salz würde 10,5 pCt. N und 12,0 pCt. S enthalten.)

In kochender Lösung erleidet es Dissociation; aber auch in trocknem Zustande verliert es bei 150° den ganzen Anilingehalt, und die freie Säure bleibt zurück.

0,5185 Grm. verloren 0,111 Grm. = 21,4 pCt.
0,644 Grm. verloren 0,140 Grm. = 21,7 pCt. Ber. 21,2 pCt.

Offenbar ist dieses Salz, welches das Anilin nicht fester gebunden enthält, als luftbeständige Salze das Krystallwasser, nur als sog. moleculare Verbindung anzusehen; die schwachen Verwandtschaftskräfte der Sulfanilinsäure vermögen nicht, die latenten Valenzen des Anilinstickstoffs zu erregen, wie es zur Bildung eines normalen „Anilium"-Salzes nothwendig wäre.

Naturgemäss schliesst sich hier die Frage an, ob diese Säure im Stande sei, mit noch schwächeren Basen, wie den Amiden etc., überhaupt Verbindungen einzugehen.

Die Lösungen der sämmtlichen Salze färben sich beim Eindampfen mehr oder weniger braunroth.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors; Phosphanilidsulfonverbindungen.

Das Verhalten des Fünffach-Chlorphosphors gegen Sulfanilinsäure ist schon von Glutz und Schrank[1]) geprüft worden; dieselben lassen es indessen unentschieden, ob sich das Chlorid dieser Säure gebildet habe.

Das entstehende Chlorid ist in der That sehr zersetzlich; daher gelang es auch mir nicht, selbst als ich nach Baeyer's[2]) Vorgange die Einwirkung unter trocknem Benzol von statten gehen liess, ein vollkommen reines Product zu erhalten. Aus der filtrirten Benzollösung schieden sich beim Verdunsten kleine, körnige (unter dem Mikroskop charakteristisch spindelförmige), nur wenig gefärbte Krystalle aus, welche bei 158° schmolzen und sich als stark phosphorhaltig erwiesen.

0,2525 Grm. gaben 0,197 Grm. $BaSO_4$.
0,259 Grm. gaben 0,3435 Grm. AgCl und 0,095 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Die späterhin noch weiter aufzulösende Formel $C_6H_5NSPO_3Cl_3$, welche, aus diesen Daten allein allerdings

1) Dies. Journ. [2] 2, 223.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 456.

kaum mit genügender Sicherheit ableitbar, dem entstandenen Chlorid zweifelsohne zukommt, verlangt:

		Gefunden.
S	10,4	10,7
P	10,05	10,2
Cl	34,5	32,8

Der Körper ist sowohl in Aether als auch in heissem Chloroform löslich.

In der Absicht, den diesem Chloride entsprechenden Aether darzustellen, goss ich die durch Erwärmen eines trocknen Gemisches von sulfanilinsaurem Kali und Fünffach-Chlorphosphor auf dem Wasserbade erhaltene trübe, bräunliche Flüssigkeit, sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, in absoluten Alkohol, filtrirte und fügte dann Wasser hinzu. Dabei entstand eine starke milchige Fällung, welche sich als gelbbräunliches Oel zu Boden setzte. Dieses erstarrt, meist erst nach einigen Tagen, zu einem Haufwerk von Krystallen, welche zur Reinigung wiederholt in Alkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt werden. Zunächst scheidet sich stets wieder eine Milch aus, welche jedoch allmählich immer rascher erstarrt. Man erhält so schliesslich längliche, schiefwinklige Blättchen, welche sich oft zu langen Spiessen an einander fügen und bei 102° schmelzen. Die Analyse derselben führte zu der Formel

$$C_{12}H_{20}NSPO_6.$$

0,4155 Grm. gaben 0,644 Grm. CO_2 und 0,2445 Grm. H_2O.
0,321 Grm. gaben 13 Ccm. N. T. = 11,5°, Bar. = 748,3 Mm.
0,4415 Grm. gaben 0,303 Grm. Ba SO_4.
0,3975 Grm. gaben 0,135 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	144	42,7	42,2
H_{20}	20	5,9	6,5
N	14	4,15	4,7
S	32	9,5	9,4
P	31	9,2	9,5
O_6	96	28,5	—
	337	99,95	

Jene empirische Formel lässt sich auflösen in:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}\\SO_2.OC_2H_5\end{cases}$$

oder:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases},\\SO_2.OC_2H_5\end{cases}$$

von welchen Formeln die erstere, wie weiter unten dargethan wird, die Constitution des Körpers richtig ausdrückt. Danach ist der Körper als ein Derivat der von Wallach und Heymer[1]) als Phenyläther dargestellten Phosphanilidsäure, als Phosphanilidsulfonsäureäther, das zu Grunde liegende Chlorid als Phosphanilidsulfonchlorid zu betrachten. Die Bildung dieses letzteren ist leicht verständlich nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2.OK\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}NH.POCl_2\,^{2)}\\SO_2Cl\end{cases} + KCl + HCl.$$

Die Reaction verläuft jedenfalls in zwei Phasen, indem sich zunächst Sulfanilinchlorid und Phosphoroxychlorid bilden.

Ein Analogon dieses Aethers ist der vor einiger Zeit von Wachendorff[3]) dargestellte Urethanbenzoësäureäther, welcher sich von der Kohlensäure ebenso ableitet, wie der in Rede stehende Körper zugleich von der Schwefel- und der Phosphorsäure. Als ein entsprechendes, allerdings etwas ferner stehendes Derivat der Sulfanilinsäure selbst sei hier auch die Verbindung erwähnt, welche Magatti[4]) kürzlich aus Phenylsenföl und Schwefelsäureanhydrid erhalten und als Anhydrid der Phenylensulfonsulfocarbaminsäure bezeichnet hat. Analog dem von mir dargestellten Aether wären diese Körper als Carbanilidcarbonsäureäther und Thiocarbanilidsulfonsäureanhydrid aufzufassen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1235.

[2]) Das aus demselben unter Salzsäureentwicklung entstehende Zersetzungsproduct ist wahrscheinlich $C_6H_4\begin{cases}N.POCl\\SO_2Cl\end{cases}$.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 702.

[4]) Daselbst 11, 2267.

Die Anwendung von Natriumäthylat an Stelle des Alkohols behufs Ueberführung des Chlorids in den Aether scheint keine wesentlichen Vortheile zu bieten; eine Nebenreaction unter Bildung von Sulfonsäure und Chloräthyl hat nicht statt.

In Folge der nöthigen Reinigungsprocesse ist die Ausbeute gering, besonders da der Aether, so lange er noch flüssig ist, durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zersetzt wird — und zwar unter Bildung von Sulfanilinsäure, offenbar in Folge der Unbeständigkeit der freien Phosphanilidsulfonsäure — andererseits aber gerade unter Wasser noch am besten zu erstarren scheint. Durch directes Umkrystallisiren lassen sich farblose Krystalle kaum erhalten.

Beim Eingiessen des aus sulfanilinsaurem Kali und Phosphorchlorid erhaltenen Productes in Methylalkohol entsteht in entsprechender Weise der Phosphanilidsulfonsäuremethyläther, welcher sich beim Ausfällen mit Wasser ebenfalls zunächst als Milch abscheidet; diese erstarrt indessen bedeutend rascher, als die Aethylverbindung. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol und nochmaliges Fällen wird der Körper gereinigt. Da er sich in flüssigem Zustande noch bedeutend leichter zersetzt, als die homologe Verbindung, so muss man hierbei sehr vorsichtig verfahren. Man thut gut, das erste Mal aus möglichst concentrirter Lösung zu fällen, damit das abgeschiedene Oel sich alsbald zu grösseren Tropfen vereinige, bei der zweiten Operation aber einige fertige Kryställchen hinzuzufügen, wodurch rasche Erstarrung der ganzen Masse eintritt. Man erhält so farblose Schüppchen vom Schmelzpunkt 114°. Die analytischen Daten entsprechen der Zusammensetzung

$$C_9H_{14}NSPO_6 = C_6H_4 \begin{cases} NH.PO \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases} \\ SO_2.OCH_3 \end{cases}.$$

0,452 Grm. gaben 0,599 Grm. CO_2 und 0,2055 Grm. H_2O.
0,2445 Grm. gaben 0,199 Grm. $BaSO_4$.
0,3545 Grm. gaben 0,1355 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_9	108	36,6	36,1
H_{14}	14	4,75	5,05
N	14	4,75	—
S	32	10,85	11,2
P	31	10,5	10,7
O_6	96	32,5	—
	295	99,95	

Beide Körper werden von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroleumäthers und des Schwefelkohlenstoffs, leicht anfgenommen; die Methylverbindung ist auch in Aether schwer löslich. Sie krystallisiren aus diesen Lösungen gut aus.

Dass bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Säureamide unter Umständen phosphorhaltige Verbindungen entstehen, ist durch die Untersuchungen von Wichelhaus[1]), insbesondere aber durch die zum Theil in Gemeinschaft mit Anderen veröffentlichten Arbeiten Wallach's[2]) zur Genüge bekannt. Wie dieses für die organische Chemie so wichtige Reagens zu den eigentlichen Amidosäuren sich verhält, scheint indessen noch so gut wie gar nicht untersucht worden zu sein. In den Arbeiten über die substituirten Benzolsulfonsäuren, welche im Greifswalder Laboratorium mit so grosser Consequenz durchgeführt sind, vermisst man z. B. bei den Amidosäuren die Erwähnung der Chloride fast durchgängig, welche doch als gute Kriterien der Identität oder Isomerie bei den anderen Säuren regelmässig beschrieben sind. Eine Anwendung der mitgetheilten Reaction auf die Amidobenzoësäuren etc. dürfte daher wohl von allgemeinerem Interesse sein.

Wie gesagt, ist die angenommene Constitution des Aethers nicht die einzig denkbare. Das Phosphoryl könnte auch in das Phenyl eingetreten sein und so Verbindungen

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 502.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **184**, 28. Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 299. Wallach und Huth, das. **8**, 317; **9**, 424.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\PO\begin{cases}OC_nH_{2n+1}\\OC_nH_{2n+1}\end{cases},\\SO_2.OC_nH_{2n+1}\end{cases}$$

welche als Sulfonverbindungen nicht der Phosphanilid-, sondern einer Amidophosphenylsäure[3]) aufzufassen wären, erzeugt haben. Selbst wenn wir die gewiss wahrscheinliche Annahme machen, dass das primär entstandene Phosphoroxychlorid zunächst auf das Amid einwirke, so ist doch bei der bekannten Neigung des Anilids, $NH.C_6H_5$, in Amidophenyl, $NH_2.C_6H_4$, überzugehen, eine Atomwanderung innerhalb des Moleküls nicht ausgeschlossen. Gerade das Beispiel der Sulfanilinsäure, welche sich statt der zu erwartenden Sulfanilidsäure bildet, mahnt hier zu vorsichtigem Urtheil. Ist doch von dem genannten Phosphanilidphenyläther selbst nicht mit Sicherheit nachgewiesen, dass sich derselbe in der That von einer wahren Anilidsäure ableite. Aus dem Verlaufe des Spaltungsprocesses des Aethyläthers durch Wasser einerseits und dem Verhalten der Dibrom- und der Dimethylsulfanilinsäure gegen Phosphorchlorid andererseits glaube ich indessen, die oben ausgesprochene Ansicht über die Constitution der neuen Verbindungen mit Bestimmtheit als die richtige erkannt zu haben. —

Ich will hier gleich noch auf zwei andere Reactionen aufmerksam machen, vermittelst welcher man möglicherweise Phosphanilidsulfonsäureverbindungen gewinnen kann: einmal wird sich durch Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Phosphanilidsäurephenyläther gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.PO\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}+Cl.SO_2.OC_2H_5$$

$$=C_6H_4\begin{cases}NH.PO\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}\\SO_2.OC_2H_5\end{cases}+HCl$$

vielleicht ein Diphenyläthyläther bilden, wenigstens lassen Versuche von Wenghöffer[1]) über die Einwirkung jener

[1]) Michaëlis und Benzinger, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 513.

[2]) Dies. Journ. [2] **16**, 448. Eventuell würde dabei auch die entsprechende Diphenyläthersäure entstehen, wenn nicht in Folge der

Sulfurylverbindung auf Anilin dies nicht unmöglich erscheinen; zweitens aber kann in Analogie mit der Piria'schen Reaction (Reduction von Nitroverbindungen mit schwefligsaurem Ammoniak) die Einwirkung von phosphorigsaurem Ammoniak auf Nitrophenylsulfonsäuren zum Ziele führen.

Spaltung des Phosphanilidsulfonsäureäthers durch Wasser. Die Aethylverbindung schmilzt in kochendem Wasser leicht zu einem farblosen Oele, welches darin untersinkt und sich allmählich auflöst, wobei die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt und im Destillate Alkohol deutlich nachweisbar wird. Bei stärkerem Eindampfen scheiden sich schliesslich Krystalle ab, welche aus reiner Sulfanilinsäure bestehen, während Phosphorsäure nur in Spuren vorhanden ist. Wird das alkoholfreie Filtrat der Krystalle, mit etwas Wasser verdünnt, im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit auf 150°—160° erhitzt, so ist in der ein wenig dunkel gefärbten Flüssigkeit jetzt reichlich Phosphorsäure nachweisbar, während das Destillat derselben wieder eine schwache Jodoformreaction giebt. Es hat also zweifelsohne zunächst eine Spaltung in Sulfanilinsäure, Alkohol und Aetherphosphorsäure stattgefunden, welche letztere erst bei der höheren Temperatur weiter in Phosphorsäure und Alkohol zersetzt wird. Eine Abspaltung von Aetherphosphorsäure aus einer Verbindung, welche das Phosphoryl direct an Phenyl gebunden enthielte, ist aber höchst unwahrscheinlich.

Von salpetriger Säure wird die in Wasser suspendirte Aethylverbindung leicht angegriffen; es entsteht eine ölige Diazoverbindung, welche sich unter sofortiger Zersetzung auflöst; beim Verdunsten krystallisirt dann eine Säure in Nadeln aus. Dieser Process ist jedoch noch nicht eingehender untersucht worden.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Dibromsulfanilinsäure.

Die Anwendung der beschriebenen Reaction auf die von Schmitt entdeckte Dibromsulfanilinsäure schien mir ein dop-

Gegenwart der beiden Phenolreste die Reaction überhaupt einen complicirteren Verlauf nimmt.

peltes Interesse zu besitzen. Goslich[1]) hat nämlich aus der Paramidometanitrophenylsulfonsäure, welche jener Säure analog als Nitrosulfanilinsäure zu betrachten ist, mittelst Chlorphosphor ein Chlorid, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)SO_2.Cl$, dargestellt, und es fragt sich nun, ob im vorliegenden Falle das Brom ebenso wie dort das Nitryl den Eintritt des Phosphoryls in das Molekül verhindere. Sollte dies aber, wie bei der sonst sich documentirenden Verschiedenheit der Wirkung, welche Halogene und Nitryl in Bezug auf den Eintritt neuer Atomgruppen in aromatische Verbindungen ausüben, vielleicht zu erwarten war, nicht geschehen, so ist damit zugleich die angenommene Constitution der neuen Körper bestätigt; denn bekanntlich werden — sofern es sich von Anfang an um directe Substitution handelt — durch Atome oder Radicale saurer Natur stets nur die Ortho- und Para-Wasserstoffatome des Anilins (wie des Phenols) vertreten, diese sind aber im vorliegenden Falle nicht mehr vorhanden.

Fünffach-Chlorphosphor und dibromsulfanilinsaures Kali, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz, wirken bei gelindem Erwärmen auf einander ein, indem die Masse sich verflüssigt und reichlich Salzsäure entwickelt. Als die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde, wie früher, das Product in Alkohol gegossen und dann filtrirt. Die klare Flüssigkeit schied in geringer Menge kleine farblose Nädelchen ab, über deren Untersuchung weiter unten berichtet ist, sie wurde daher nochmals filtrirt und dann mit Wasser versetzt. Dabei wurde je nach der Concentration entweder direct eine flockige Fällung erhalten, die sich unter dem Mikroskop als aus sternförmig vereinigten Nädelchen bestehend zu erkennen gab, oder zunächst eine Milch, welche sich jedoch rasch in oft ziemlich lange, haarfeine Nadeln umwandelte. Dieser Körper war in der That phosphorhaltig. Liess jedoch schon der zwischen weiten Grenzen differirende Schmelzpunkt, welcher durch wiederholte Fällung noch erniedrigt zu wer-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **180**, 103.

den schien, vermuthen, dass der Körper eine Zersetzung erlitten habe, so zeigte eine quantitative Bestimmung des Phosphorgehaltes ganz unzweifelhaft, dass durch das Wasser eine theilweise Abspaltung des Phosphorsäurerestes stattgefunden hatte.

Dass jedoch in der That die Reaction ganz ähnlich wie bei der Sulfanilinsäure verläuft, also unter Bildung von Dibromphosphanilidsulfonchlorid, ergab sich positiv aus der Untersuchung der erwähnten Nädelchen, welche direct aus Alkohol auskrystallisirt waren, trotzdem die erhaltenen Zahlen nicht auf eine ganz einheitliche Verbindung deuteten. Jenes Chlorid nämlich wird durch Alkohol wesentlich in der Weise zersetzt, dass von den darin enthaltenen drei Chloratomen nur zwei, offenbar die im Rest des Phosphoroxychlorids gebundenen, durch Aethoxyl ersetzt werden, während das dritte, als Sulfonchlorid vorhanden, unangegriffen bleibt; theilweise allerdings wird das Chlorid auch gänzlich in Aether verwandelt, welcher sich dann der niederfallenden intermediären Verbindung beimischt. Die Nädelchen bestehen demnach wesentlich aus Dibromphosphanilidäthersulfonchlorid:

$$C_{10}H_{13}Br_2NSPO_5Cl = C_6H_2Br_2 \begin{cases} NH.PO \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \\ SO_2.Cl \end{cases}$$

gemengt mit etwas Dibromphosphanilidsulfonsäureäther:

$$C_{12}H_{18}Br_2NSPO_6 = C_6H_2Br_2 \begin{cases} NH.PO \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}, \\ SO_2.OC_2H_5 \end{cases}$$

wie die folgenden analytischen Daten ausweisen:

0,1585 Grm. gaben 0,1515 Grm. CO_2 und 0,060 Grm. H_2O.

0,171 Grm. gaben 0,084 Grm. $BaSO_4$.

0,256 Grm. gaben 0,0605 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,2205 Grm. gaben 0,228 Grm. $AgBr + AgCl$.

0,2695 Grm. gaben beim Kochen mit salpetersaurem Silber 0,068 Grm. $AgCl$.

Berechnet für $C_{10}H_{13}Br_2NSPO_5Cl$.			Gefunden.
C_{10}	120	24,7	26,1
H_{13}	13	2,7	4,2 [1])
N	14	2,9	—
S	32	6,6	6,75
P	31	6,4	6,6
Br_2	160	33,0	33,3 [2])
Cl	35,5	7,3	6,2
O_5	80	16,5	—
	485,5	100,1	

Durch Beimengung des Aethers zu dem Aetherchlorid wird der Kohlenstoffgehalt erhöht, der Chlorgehalt aber herabgedrückt, während die procentischen Mengen an Schwefel, Phosphor und Brom dadurch nur wenig geändert werden.

Der Körper schmilzt bei etwa 170°; er ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol.

Wenn es mir allerdings wesentlich nur darauf ankam, den Verlauf der Reaction zwischen Phosphorchlorid und Dibromsulfanilinsäure zu studiren, und dieser Zweck auch als erreicht anzusehen ist, so muss ich es doch aus einem Grunde bedauern, das beschriebene Aetherchlorid nicht in ganz reinem Zustande erhalten zu haben: es ist, so viel mir bekannt, der erste überhaupt dargestellte Körper, welcher acht verschiedene Elemente atomistisch verbunden enthält.

Dimethylsulfanilinsäure und deren Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor.

Es war vorauszusetzen, dass ganz verschieden von der Dibromsulfanilinsäure sich die Dimethylsulfanilinsäure dem Chlorphosphor gegenüber verhalten würde. Während bei jener, nach den bisherigen Erfahrungen zu schliessen, das

[1]) Der Wasserstoffgehalt ist leider zu hoch gefunden, worauf indessen, namentlich bei der geringen, zur Verbrennung angewandten Substanzmenge, wohl kein Gewicht gelegt zu werden braucht.

[2]) Aus der Gesammtmenge des Silberniederschlages nach Abzug des aus der letzten Bestimmung sich ergebenden AgCl berechnet.

Phosphoroxychlorid unter Substitution im Amid eingewirkt haben wird, kann dasselbe hier, falls nicht durch die nascirende Salzsäure eine Abspaltung von Methyl stattfindet, offenbar nur in das Phenyl eintreten. Wahrscheinlicher ist wohl die Annahme, dass diese secundäre Reaction des Phosphoroxychlorids überhaupt nicht erfolgt. In der That wurde durch Behandeln des entstandenen Productes mit Alkohol auch einfach der Aether der Dimethylsulfanilinsäure, und damit ein neues Argument zu Gunsten der Auffassung der aus den beiden anderen Säuren dargestellten Körper als Phosphanilidverbindungen erhalten. — Der Beschreibung jenes Aethers muss ich indessen noch einige Notizen über die Säure und deren Bariumsalz voranschicken.

Die Dimethylsulfanilinsäure wurde von G. A. Smyth[1]) und ziemlich gleichzeitig von Armstrong und Prevost[2]) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, später von Wenghöffer[3]) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Dimethylanilin erhalten.

Die Eigenschaften der freien Säure sind genauer nur von dem erstgenannten Forscher beschrieben, dessen Angaben ich im allgemeinen bestätigen kann. Sie krystallisirt in schief achteckigen, wahrscheinlich triklinen Platten, welche, wie schon Smyth gefunden, 1 Molekül Krystallwasser enthalten, ausserdem aber auch eine grosse Neigung zur Bildung mikroskopischer Wassereinschlüsse zu besitzen scheinen. An der Luft verwittern sie nicht. Was das Verhalten der Säure in der Hitze betrifft, so weichen allerdings meine Beobachtungen von denen des genannten Chemikers erheblich ab; derselbe giebt nämlich an, dass bei 150° Schmelzung und Zersetzung unter starkem Aufblähen eintreten, während ich dieselben Erscheinungen erst bei 230° wahrnahm, einer Temperatur, bei der auch die Sulfanilinsäure sich zersetzt.

Das Ergebniss einer Verbrennung der aus dem Aether

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 344; **7**, 1237.
2) Armstrong, Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 663.
3) Dies. Journ. [2] **16**, 448.

wieder abgeschiedenen Säure, die bei 205° noch ganz ungeschmolzen war, möge hier angeführt werden:

0,308 Grm. gaben 0,540 Grm. CO_2 und 0,1595 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	47,8	47,8
H	5,5	5,75

Das Bariumsalz wurde von Smyth in Platten von der Zusammensetzung $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\SO_2.O\end{matrix}\right.\right)_2 Ba.3\,H_2O$, von Armstrong und Prevost in Nadeln mit derselben Krystallwassermenge erhalten. Die Vermuthung Armstrong's, dass beide Salze identisch seien, ist jedenfalls richtig, indem die Dimensionen der stets flachen Nadeln je nach der Concentration der Lösung zwischen äusserster Zartheit und beträchtlicher Entwicklung in Länge und Breite schwanken können; letzterenfalls kann man an ihnen die Combination $oP.\breve{P}\infty.\infty P$ erkennen.

Ich lege Gewicht darauf, alle diese Formen als Blattnadeln zu bezeichnen: aus stark verdünnter Lösung krystallisirt nämlich ein anderes Salz in ausgesprochenen, rhombischen Platten, welche lamellar aufgebaut sind und der Formel oP.P entsprechen, dabei Neigung zu hemimorpher oder auch sphenoidischer Ausbildung zu besitzen scheinen. Im Gegensatz zu den luftbeständigen Krystallen des ersteren Salzes verwittern diese an der Luft äusserst rasch. Sie haben die Zusammensetzung:

$$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\SO_2.O\end{matrix}\right.\right)_2 Ba.(3+8)H_2O;$$

drei Moleküle Wasser sind gerade wie in dem nadelförmigen Salze fester gebunden und gehen erst bei 100° fort, acht derselben dunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur daraus ab:

1,0865 Grm. verloren an der Luft 0,210, bei 100° weitere 0,075 Grm. H_2O.

1,0475 Grm. verloren 0,2045 und 0,0725 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.	
$8\,H_2O$	19,6	19,3	19,5
$3\,H_2O$	7,35	6.9	6,9

Die äusserst schnell vor sich gehende Verwitterung bietet unter dem Mikroskop ein sehr interessantes Bild dar. Sie wird dadurch eingeleitet, dass feine Sprünge in der Richtung der Brachyaxe entstehen, welche von weniger ausgebildeten Sprüngen in der Richtung der Makroaxe netzförmig durchsetzt werden. Alsbald wird von verschiedenen Centren aus die Masse mehr oder weniger opak, und man sieht von dort ganz deutlich Nadeln strahlenförmig fortwachsen, die ganze Fläche schliesslich erfüllend. Diese Nadeln sind offenbar das Salz mit drei Molekülen Krystallwasser. Die Oberfläche der verwitterten Platten verleiht ihnen einen eigenthümlich strahligen, milden Schimmer.

Aus dem Bariumsalz wurde vermittelst schwefelsauren Kalis das Kalisalz dargestellt, welches in ebenfalls leicht verwitternden Blättern krystallisirt, so dass es fast scheint, als ob in Hinsicht auf Luftbeständigkeit die Dimethylsulfanilinsäureverbindungen sich im allgemeinen umgekehrt verhalten, wie die der Sulfanilinsäure; von diesen sind die Salze beständig, während die Säure in der Hauptmodification leicht verwittert; unter jenen dagegen neigen die Salze zur Verwitterung, die Säure selbst ist luftbeständig.[1])

Während der dimethylsulfanilinsaure Baryt selbst in der Wasserbadwärme von Phosphorchlorid nur langsam angegriffen wird, tritt das Kalisalz schon beim Zusammenmischen

---

[1]) Andererseits ist die Analogie, welche die Sulfanilinsäureverbindungen und deren methylirte Derivate in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse des Krystallwassers zeigen, recht interessant:

Säuren:	Barytsalze:
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. . H_2O$	$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2 Ba . 3^1/_2 H_2O$
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.CH_3\\SO_3H\end{matrix}\right. . H_2O$	$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.CH_3\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2 Ba . 3^1/_2 H_2O$
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\SO_3H\end{matrix}\right. . H_2O$	$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2 Ba . 3 H_2O.$

Dabei sind für die Monomethylsulfanilinsäure die von Limpricht und Mundelius (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1350) gefundenen Werthe zu Grunde gelegt, welche allerdings von den von Smyth (daselbst 7, 1237) erhaltenen abweichen.

mit demselben in Reaction. Zur Darstellung des Chlorids resp. Aethers thut man daher gut, von diesem Salze auszugehen. Die entstandene flüssige Masse wird in Alkohol oder, wie es scheint besser, Natriumäthylat-Lösung gegossen, und das Filtrat[1]) alsdann mit Wasser ausgefällt. Die abgeschiedene Milch erstarrt gewöhnlich erst nach längerer Zeit zu einer meist kaum krystallinischen Masse, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen zu reinigen ist. Man erhält so weisse, atlasglänzende Schüppchen, welche im Aussehen dem sogenannten Paragonitglimmer ähneln, bei 85° schmelzen und den erwarteten Dimethylsulfanilinsäureäther darstellen. Die analytischen Daten führen zu der Formel

$$C_{10}H_{15}NSO_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\SO_2.OC_2H_5\end{array}\right. .$$

0,329 Grm. gaben 0,6275 Grm. CO_2 und 0,187 Grm. H_2O.
0,170 Grm. gaben 8,5 Ccm. N. Bar. = 751,5 Mm., T. = 19,5°.
0,144 Grm. gaben 0,1485 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	52,4	52,0
H_{15}	15	6,5	6,3
N	14	6,1	5,7
S	32	14,0	14,2
O_3	48	21,0	—
	229	100,0	

Der Körper ist in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich; auch von kochendem Wasser wird er etwas gelöst und scheidet sich beim Erkalten zunächst als Milch wieder aus; bei längerem Erhitzen wird er unter Regeneration der Säure zersetzt.

Die Diazoverbindung der Sulfanilinsäure und Fünffach-Chlorphosphor wirken beim Erwärmen auf dem Wasser-

[1]) Da, namentlich bei Anwendung von Natriumäthylat die Filtration sehr langsam von statten geht, so kann man auch die unfiltrirte Flüssigkeit direct mit Wasser behandeln, welches die Chlormetalle auflöst und den Aether abscheidet.

bade durchaus nicht auf einander ein, was immerhin mit der jetzt allgemein üblichen Betrachtungsweise dieses Körpers als Anhydrid besser harmonirt, als mit der durch die Formel $C_6H_3N_2 . SO_3H$ ausgedrückten Auffassung.[1])

Oxydation der Sulfanilinsäure durch übermangansaures Kali.

Durch dichromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure wird die Sulfanilinsäure bekanntlich, wie einerseits Victor Meyer und Ador[2]), andererseits Schrader[3]) gefunden haben, zu Chinon oxydirt. Vermittelst des übermangansauren Kalis dagegen durfte man nach den Versuchen von Glaser[4]), Alexeyeff[5]), sowie von Hoogewerff und van Dorp[6]), welche auf analoge Weise aus Anilin Azobenzol erhielten, erwarten, eine Sulfonsäure dieses letzteren Körpers zu gewinnen.

Die Sulfanilinsäure wurde als Kalisalz, das übermangansaure Kali in vierprocentiger Lösung angewandt. Die Oxydation geht schon in der Kälte unter Abscheidung von Manganhyperoxyd leicht von statten, nur zum Schluss wurde sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Da die Flüssigkeit dabei eine Orangefarbe annimmt, so ist das Ende der Reaction sehr schwierig zu erkennen; immerhin zeigt der Uebergang in eine violettrothe Nüance, dass zur Oxydation von 1 Theil sulfanilinsaurem Kali etwa $2^3/_4$ Theile übermangansaures Kali nöthig sind, während, wenn der Process unter ganz analogen quantitativen Verhältnissen

---

[1]) Da eine passende Benennung für diese und die grosse Anzahl gleich constituirter Verbindungen noch nicht eingeführt ist, so möchte ich an dieser Stelle mir erlauben, für dieselben den Ausdruck „Sulfondiazide" vorzuschlagen, welcher in „Lactid, Salicylid" etc. sein Analogon hat.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 1. Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 5.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 759.

[4]) Zeitschr. f. Chem. [2] **2**, 308.

[5]) Daselbst [2] **3**, 34.

[6]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1936; **11**, 1202.

wie sie Hoogewerff und van Dorp beim Anilin feststellten, verliefe, etwa $3^3/_4$ Theile erforderlich sein würden.

Die Flüssigkeit, welche im Laufe der Oxydation eine alkalische Reaction angenommen hatte, wurde filtrirt und eingedampft. Dabei schieden sich schön rothe, häufig zwillingsartig verwachsene Kryställchen ab, welche durch die Analyse als das erwartete azophenyldisulfonsaure Kali erkannt wurden, während in der Mutterlauge die Producte der tiefer greifenden Oxydation: Oxalsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak, nachzuweisen waren.

Das azophenyldisulfonsaure Kali hat die Zusammensetzung:

$$SO_3K.C_6H_4.N = N.C_6H_4.SO_3K.2^1/_2H_2O.$$

1,9565 Grm. verloren bei 100° 0,1915 Grm. H_2O.

0,3195 Grm. verloren 0,031 Grm. H_2O.

0,3635 Grm. wasserfreies Salz gaben 23,75 Ccm. N. T. = 20°, Bar. = 747 Mm.

0,2845 Grm. gaben 0,316 Grm. $BaSO_4$.

0,2975 Grm. gaben 0,1275 Grm. K_2SO_4.

		Berechnet.	Gefunden.	
im wasserfreien Salz.	N	6,7	7,3	
	S	15,3	15,25	
	K	18,7	19,2	
	H_2O	9,7	9,8	9,7

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung giebt mit Chlorbarium einen orangefarbenen, selbst in siedendem Wasser kaum löslichen, krystallinischen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine in heissem Wasser lösliche Fällung von derselben Farbe. Durch Zinnchlorür wird sie beim Erwärmen entfärbt, offenbar unter Bildung von Hydrazophenyldisulfonsäure.

Der Körper ist wegen seiner Beziehung zu dem der Klasse der Tropäolinfarbstoffe angehörigen, von Griess[1]) beschriebenen Parazosulfoxylbenzolphenol, sowie dem von Jäger[2]) erhaltenen Parazophenol von Interesse. Wenn man

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2192. Auch Witt, das. **12**, 259.

2) Daselbst **8**, 1499.

ferner aus ihm eine Monosulfonsäure gewinnen kann, so wird deren Vergleichung mit der von dem erstgenannten Chemiker[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Azobenzol erhaltenen Säure vielleicht zu theoretisch nicht unwichtigen Schlussfolgerungen führen.

Uebrigens ist auch noch eine Azophenyldimetasulfonsäure bekannt; dieselbe wurde ziemlich gleichzeitig von Claus und Moser[2]), sowie von Limpricht und Mahrenholtz[3]) durch Reduction der Metanitrophenylsulfonsäure mit Natriumamalgam resp. Zinkstaub dargestellt. Analog wird sich nun vermuthlich auch die Azophenyldiparasulfonsäure, von der oben vorläufig nur das Kalisalz näher beschrieben ist, durch Reduction der entsprechenden Nitrophenylsulfonsäure bilden. Dahin abzielende Versuche muss ich, um Collision zu vermeiden, den genannten Forschern überlassen. Indessen wird es mir gestattet sein, die durch Oxydation erhaltene Säure genauer zu studiren, da eine Identificirung auf verschiedenen Wegen resultirender Körper immer wünschenswerth erscheint.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Die Sulfanilinsäure krystallisirt ausser in den beiden bekannten rhombischen Modificationen mit einem Molekül Krystallwasser, welche sich nur durch die Festigkeit, mit der dieses gebunden ist, nicht aber wesentlich krystallographisch unterscheiden, auch in monosymmetrischen Platten mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Von ihren Salzen ist die Anilinverbindung durch die anormale Zusammensetzung $2C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. . C_6H_7N$ bemerkenswerth.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entsteht

---

1) Ann. Chem. Pharm. **181**, 89; **154**, 208.
2) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 762.
3) Daselbst **11**, 1046.

ein zersetzliches Chlorid $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.POCl_2\\SO_2.Cl\end{matrix}\right.$, welches durch Methyl- oder Aethylalkohol in Phosphanilidsulfonsäureäther

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.PO\left\{\begin{matrix}OC_nH_{2n+1}\\OC_nH_{2n+1}\end{matrix}\right.\\SO_2.OC_nH_{2n+1}\end{matrix}\right.$$

übergeführt wird. Von der Aethylverbindung wurde nachgewiesen, dass dieselbe durch siedendes Wasser in Sulfanilinsäure, Alkohol und Aetherphosphorsäure gespalten wird.

Durch successive Einwirkung von Phosphorchlorid und Alkohol auf Dibromsulfanilinsäure bildet sich in ähnlicher Weise wesentlich Dibromphosphanilidäthersulfonchlorid:

$$C_6H_2Br_2\left\{\begin{matrix}NH.PO\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\\SO_2.Cl\end{matrix}\right.,$$

während die Dimethylsulfanilinsäure bei gleicher Behandlung Dimethylsulfanilinsäureäther $C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\SO_2.OC_2H_5\end{matrix}\right.$ giebt.

Der dimethylsulfanilinsaure Baryt krystallisirt entweder in luftbeständigen Blattnadeln mit drei, oder in Platten mit elf Molekülen Krystallwasser; letztere Form geht durch Verlust von acht Molekülen Wasser leicht in die erstere über.

Durch übermangansaures Kali wird die Sulfanilinsäure zu Azophenyldiparasulfonsäure oxydirt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Oxyphenylessigsäure und ihre Abkömmlinge;

von

Dr. Paul Fritzsche.

Der erste Versuch, durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Alkoholate eine neue Reihe substituirter Essig-

säuren darzustellen, wurde von W. Heintz [1]) ausgeführt. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Natriummethylat, -Aethylat, -Amylat und -Phenylat mit Monochloressigsäure auf 150° Methoxacetsäure, Aethoxacetsäure, Amoxacetsäure und Phenoxacetsäure. Erlenmeyer und Lisenko [2]) dehnten diese Reaction auf Mercaptide aus und stellten Aethylsulfoxacetsäure und Phenylsulfoxacetsäure dar. Schreiber [3]) untersuchte das Verhalten der Dichloressigsäure gegen Natriumäthylat; er erhielt auf diese Weise Diäthylglyoxylsäure:
$C\left\{\begin{matrix} H \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}COOH.$

Die von Heintz entdeckten Körper sind noch wenig untersucht. Wurtz [4]) und Butlerow [5]) fassen dieselben als Aethersäuren der Glycolsäure auf; ihrer Ansicht zufolge gehört das Aethyl nicht dem Säureradical an, sondern steht ausserhalb desselben. Gegen diese Ansicht macht Heintz [6]), gestützt auf neue Untersuchungen, die Beständigkeit der Säuren, namentlich ihre Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit Alkalien geltend. Geuther und Wackenroder [7]), und später Conrad [8]) liessen Natrium auf Aethoxacetsäure einwirken. Sie erhielten Natriumäthoxacetäthoxacetsäureäther, welcher beim Behandeln mit Säuren Aethoxacetäthoxacetsäureäther liefert. Siemens [9]) endlich studirte die Amoxacetsäure eingehender.

Da nun zwar eine grosse Anzahl phenylirter fetter Säuren gut gekannt, aber noch keine Fettsäure ausführlich untersucht ist, in welcher Oxyphenyl die Stelle eines Wasserstoffatoms im Radical einnimmt, so habe ich die Phenoxacetsäure oder, wie ich dieselbe im Folgenden nenne, die Oxy-

---

1) Pogg. Ann. **109**, 489.
2) Zeitschr. f. Chem. 1862, S. 134.
3) Jen. Zeitschr. **5**, 371.
4) Ann. chim. phys. [3] **59**, 161.
5) Ann. Chem. Pharm. **114**, 204.
6) Pogg. Ann. **114**, 440.
7) Jen. Zeitschr. **3**, 121.
8) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 58.
9) Inauguraldissertation. Göttingen 1861.

phenylessigsäure zum Gegenstand eines ausführlichen Studiums gemacht, zumal dieser Körper leicht in grösseren Quantitäten zu erhalten ist.

Oxyphenylessigsäure ist isomer mit den drei Kresotinsäuren, den beiden Oxytoluylsäuren, der Oxymethylphenylameisensäure und der Phenylglycolsäure (Mandelsäure).

Die von Heintz angegebene Darstellungsmethode, wonach man Natrium in Phenol löst, und Monochloressigsäure zu der Lösung bringt, eignet sich nicht wohl zur Darstellung grösserer Mengen des Körpers; einmal weil das Lösen von Natrium in Phenol zeitraubend ist, sodann und hauptsächlich deshalb, weil die Säure auf diese Weise sehr stark mit Phenol verunreinigt erhalten wird, wie die von Heintz[1]) angeführten Analysen ausweisen.

Die zu den später zu beschreibenden Versuchen angewendete Oxyphenylessigsäure wurde auf folgende Weise dargestellt.

In eine heisse, concentrirte Lösung von 12 Theilen monochloressigsaurem Natron, welche sich in einer flachen, eisernen Pfanne befand, wurden 10 Theile reines, ziemlich trocknes, möglichst farbloses Phenolnatron eingetragen, und die Mischung tüchtig umgerührt. Nach kurzer Zeit machte sich eine lebhafte Einwirkung durch starkes Aufschäumen und beträchtliche Temperaturerhöhung bemerkbar. Nach Beendigung derselben wurde der entstandene Brei in der Pfanne unter fortwährendem Umrühren mit einem Pistill so lange schwach erhitzt, bis er ganz dickflüssig geworden war, welche Operation gewöhnlich eine bis ein und eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Noch vor dem Erkalten wurde er in heissem Wasser gelöst. Die Lösung besass stets eine rothe Färbung; am unbedeutendsten war dieselbe, wenn die Concentration des Breies bei nicht sehr hoher Temperatur geschehen war. Die nachträgliche Erhitzung hat den Zweck, die noch nicht zersetzte Monochloressigsäure vollends in Oxyphenylessigsäure überzuführen, weshalb beständiges Umrühren der Masse unerlässlich ist. Die erkaltete Lösung

---

1) Pogg. Ann. **109**, 492.

wurde allmählich mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Meist schied sich hierbei die Oxyphenylessigsäure als braunes, schweres, bald erstarrendes Oel aus; zuweilen jedoch, wenn die Operation sehr günstig verlaufen war, wurde sie sogleich in Gestalt röthlich gefärbter Blättchen und Nädelchen erhalten. Die erstarrte Masse wurde mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Um zu vermeiden, dass sich beim Erkalten der heissen wässrigen Lösungen ein Theil als Oel abscheidet, löst man nicht mehr als 40 Grm. der Säure in 1 Liter Wasser.

Die durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigte Säure krystallisirt in schönen, zuweilen zolllangen weissen Nadeln. Mitunter tritt die Erscheinung übersättigter Lösungen ein. Wird eine solche völlig kalte Lösung mit einem Glasstabe umgerührt, so scheidet sich die Säure allmählich in Gestalt feiner weisser Blättchen aus. Die Analyse des so gereinigten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,2275 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5245 Grm. CO_2 und 0,1205 Grm. H_2O.

II. 0,1180 Grm. gaben 0,2735 Grm. CO_2 und 0,0555 Grm. H_2O.

Der Körper $C_8H_8O_3$ enthält:					Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_8	=	96	=	63,16 %	62,88	63,21
H_8	=	8	=	5,26 „	5,88	5,23
O_3	=	48	=	31,58 „	—	—
		152		100,00		

Eine andere gute Methode zur Darstellung der Oxyphenylessigsäure wurde von Giacosa[1]) veröffentlicht zu einer Zeit, als diese Arbeit fast beendet war. Danach schmilzt man äquivalente Mengen Phenol und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade zusammen und fügt allmählich 4 Theile Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,3 hinzu. Die Mischung geräth von selbst in's Sieden, nach und nach erstarrt sie zu einem aus

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 396.

weissen, glänzenden Schuppen bestehenden Brei, aus welchem man die entstandene Säure auf die früher angegebene Weise abscheidet. Ein Vortheil dieses Verfahrens ist, dass man sofort ein rein weisses, allerdings noch durch Phenol verunreinigtes Product erhält; die Ausbeute aber steht hinter derjenigen, welche mit der zuvor beschriebenen Methode erzielt wird, zurück; sie betrug nach einem Versuche etwa 50 Proc., während man beim Erhitzen in der Pfanne auf freiem Feuer über 90 Proc. erhalten kann.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Product kann man zur Reinigung auch mit kohlensaurem Natron in der Kälte behandeln; Phenol bleibt ungelöst, während die Oxyphenylessigsäure das kohlensaure Natron zersetzt und damit in Lösung geht. Durch Zerlegung des so erhaltenen Natronsalzes mit concentrirter Salzsäure erhält man sogleich rein weisse Blättchen der Säure.

Oxyphenylessigsäure besitzt bitteren und zugleich sauren Geschmack, und einen eigenthümlichen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen reichliche Mengen davon auf; Alkohol als Lösungsmittel anzuwenden, empfiehlt sich indessen nicht, da schon bei mehrtägigem Stehen der alkoholischen Lösungen in Zimmertemperatur sich viel Oxyphenylessigäther bildet. Aus Aether und Benzol erhält man meist kleine Schuppen, während aus Schwefelkohlenstoff beim Verdunsten sehr schöne, weisse, atlasglänzende Nadeln auskrystallisiren. Der Schmelzpunkt der ganz reinen, trocknen Säure liegt bei 96°; geringe Mengen Feuchtigkeit drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab, so dass wohl das anhaftende Wasser (und Phenol) die Ursache der auffälligen Beobachtung gewesen sein mag, dass die von Heintz[1]) dargestellte Säure zuweilen schon in der Sonne geschmolzen ist. Sie destillirt unter geringer Zersetzung bei 285°; eine Analyse des Destillates deutete auf eine Verunreinigung durch einen kohlenstoffreicheren Körper; nach dem Umkrystallisiren aus Aether aber besass dasselbe genau den Schmelz-

[1]) A. a. O. S. 491.

punkt der Oxyphenylessigsäure. Am meisten empfiehlt es sich, aus dem Metallbade zu destilliren. Das klare, gelblich gefärbte Destillat bleibt längere Zeit flüssig und erstarrt dann plötzlich zu einer strahlig krystallinischen Masse, welcher ein schwer zu entfernender brenzlicher Geruch anhaftet. Auch beim Kochen mit Alkalien erweist sich die Säure als ein ziemlich beständiger Körper; selbst concentrirte Kalilauge vermag sie in der Kochhitze nicht zu verändern.

Oxyphenylessigsäure röthet Lakmus stark. In nicht zu verdünnten Lösungen der freien Säure oder ihrer Salze bringt Eisenchlorid eine gelbe Fällung hervor, welche beim Trocknen ziegelroth wird.

Die Säure ist nicht giftig; sie besitzt starke antiseptische Wirkungen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

In drei Gläser *a*, *b* und *c* wurden je 250 Grm. einer 10procentigen Traubenzuckerlösung gegeben, und 5 Grm. Presshefe zugefügt. Ausserdem wurden in Glas *b* 0,25 Grm. (entsprechend 1:1000) und in Glas *c* 0,025 Grm. (entsprechend 1:10000) Oxyphenylessigsäure gelöst. Alle drei Gläser wurden im Luftbade einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt. Während in Glas *a* die Kohlensäureentwicklung und Hefebildung nach Verlauf eines halben Tages begann, war in Glas *b* durchaus nichts, in *c* nur wenig zu bemerken. Am zweiten Tage gährten *a* und *c* fast gleich stark, während *b* noch immer keine Gasentwicklung zeigte. Am dritten Tage war die Gährung in *a* und *c* beendigt, in *b* fand noch immer keine Veränderung statt. Es geht daraus hervor, dass ein Promille Oxyphenylessigsäure selbst bei reichlicher Aussaat von Hefe die Gährung vollständig verhindert.

Obergähriges Bier, in zwei enghalsige Flaschen *a* und *b* vertheilt, befand sich in lebhafter Gährung. Das in der Flasche *a* befindliche Bier wurde mit 1:15000 Theilen Oxyphenylessigsäure versetzt, sonst aber beide denselben Bedingungen ausgesetzt. Während die Gährung in *b* ununterbrochen fortschritt, wurde dieselbe in *a* gänzlich aufgehoben.

Oxyphenylessigsaure Salze.

Dieselben können durch Zufügen der freien Säure zu den in Wasser gelösten oder suspendirten Carbonaten erhalten werden. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich, die der Alkalien leicht, die der alkalischen Erden und der Metalle schwer. Einige schmelzen schon in heissem Wasser, andere über 100° oder gar nicht. Mit Ausnahme des Ammonsalzes sind sie beständig.

Das Natronsalz $2\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COONa\right) + H_2O$ wurde von Heintz[1]) dargestellt, und aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt erhalten. Auch aus Wasser krystallisirt es meist in Nadeln; zuweilen auch in feinen, dem Kalisalze ähnlichen Schüppchen.

Das Kalisalz $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COOK$, von Giacosa[2]) kürzlich beschrieben, gewann ich immer in glänzenden Krystallschüppchen, während Giacosa feine Nadeln erhielt. Es verträgt Erhitzung bis gegen 300°, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen. Der Versuch, durch Erhitzen des trocknen Salzes im Kohlensäurestrom eine Paraoxybenzoëessigsäure: $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}COOH$ darzustellen, gelang nicht. Es destillirte, obgleich unter raschem Einleiten von Kohlensäure erhitzt wurde, nur eine geringe Menge eines übel riechenden Zersetzungsproductes in die Vorlage über.

Das Ammonsalz $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COONH_4$, wird durch Eintragen von Oxyphenylessigsäure in wässrige Ammoniakflüssigkeit bis zur Neutralisation dargestellt. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade krystallisirt es beim Erkalten in grossen, aber äusserst zarten Krystallschuppen, welche

---

1) A. a. O. S. 493.

2) Dies. Journ. [2] **19**, 396.

abgesaugt, abgepresst und mehrmals umkrystallisirt wurden. Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2768 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer 20,25 Ccm. N bei 756 Mm. Bar. und 13⁰, entsprechend 8,54 % N.

Der Körper $C_8H_{11}NO_3$ enthält 8,28 % N.

Wird das Salz längere Zeit auf 100⁰ erhitzt, so tritt schon theilweise Zersetzung ein. Bei hoher Temperatur schmilzt es. Wird es der trocknen Destillation unterworfen, so geht zuerst Wasser, dann das später zu beschreibende Amid über. Dabei findet, wenn die Destillation rasch beendet wird, nur eine geringe Zersetzung unter Ammoniakentwicklung statt.

Kalksalz, $2\left(\left.\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\} COO \\ C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\} COO \end{matrix}\right\}Ca\right) + 7H_2O$. Durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk, Filtriren und Eindampfen des Filtrates erhält man das Salz leicht rein in zolllangen Nadeln. In Wasser ist es schwerer löslich, als die Alkalisalze, aber leichter, als das Barytsalz. Seine Zusammensetzung entspricht der oben angegebenen Formel, wie sich aus folgender Analyse ergiebt:

0,491 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100⁰ 0,076 Grm. H_2O und gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1608 Grm. $CaSO_4$. Das wasserhaltige Salz müsste enthalten: 15,55 % H_2O und 9,88 % Ca; gefunden 15,48 % H_2O und 9,63 % Ca; das wasserfreie Salz 11,69 % Ca, gefunden 11,39 %.

Beim Erhitzen auf etwa 120⁰ schmilzt das Salz zu einem amorphen harten Glase, ohne weitere Veränderung zu erleiden. Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich in kohlensaures Salz, Phenol und ein brenzlich riechendes Oel. Dioxyphenylaceton darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Das Barytsalz, $\left(C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\} COO\right)_2 Ba + 3H_2O$, von Heintz[1]) beschrieben, fand ich ebenfalls der obigen Formel

[1]) Pogg. Ann. **109**, 501.

entsprechend zusammengesetzt. Es ist in Wasser beträchtlich schwerer löslich als das Kalksalz. Die Krystallblättchen wachsen zuweilen zu beträchtlicher Grösse heran, besitzen schönen Fettglanz und sind ziemlich zerbrechlich.

Die Salze der schweren Metalle schmelzen meist schon in heissem Wasser, es ist daher ihre Reindarstellung mit Schwierigkeiten verknüpft. Die durch Versetzen von Oxyphenylessigsäurelösung mit Eisenchlorid entstehende Fällung schmilzt beim Erhitzen in Wasser zur rothen, harzartigen Masse und ist in Wasser kaum löslich. Beim Erkalten bildet sie ein rothes Glas. Wird die Fällung abfiltrirt und getrocknet, so stellt sie eine ziegelrothe Masse dar, welche in ihren Poren Wasser hartnäckig fest zu enthalten scheint. Die Zusammensetzung konnte deshalb durch mehrere, verschiedene Resultate gebende Analysen nicht ermittelt werden. Das Bleisalz schmilzt ebenfalls schon in heissem Wasser. Auch das Kupfersalz verträgt starkes Erhitzen nicht; es kann aber als himmelblaue Krystallmasse erhalten werden, wenn man eine kalte, nicht zu concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Kupfervitriollösung versetzt. Am beständigsten ist das Silbersalz, welches, wie auch das Kupfersalz, von Heintz beschrieben wurde.

Oxyphenylessigsaures Methyl, $C\begin{cases}H_2\\OC_6H_5\end{cases}COOCH_3$.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Oxyphenylessigsäure beim Erhitzen mit Methyl- oder Aethylalkohol leicht in den entsprechenden Aether verwandeln. Die Aetherbildung geht vollständig und in kurzer Zeit vor sich, wenn man die methylalkoholische Lösung am Rückflusskühler im Salzsäurestrome erhitzt. Ist die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so wird noch kurze Zeit erhitzt, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich der Methyläther als schweres, dickes Liquidum am Boden des Gefässes aus. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging nur wenig bei niederer Temperatur als 245° über. Die nochmalige Destillation gab dasselbe Resultat: 245° (uncorrigirt).

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2545 Grm. lieferten 0,6105 Grm. CO_2 und 0,1455 Grm. H_2O, entsprechend 65,42 % C und 6,35 % H. Der Körper $C_9H_{10}O_3$ enthält 65,06 % C und 6,08 % H.

Der Oxyphenylessigsäuremethyläther ist eine dicke, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, aber haftendem Geruch. Er besitzt bei 17,5° das specifische Gewicht 1,150. In Wasser ist er unlöslich, wird auch durch längeres Kochen damit nicht zersetzt. Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff mischt er sich in jedem Verhältnisse. Natrium löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur darin auf, wenn auch in geringer Menge, beim Erwärmen reichlich, unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, welcher jedoch nicht näher untersucht wurde. Wird der Aether in einem Cylinder vorsichtig mit concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit überschichtet, so beginnt nach mehreren Stunden die Ausscheidung langer Nadeln, welche die Zusammensetzung des sogleich zu beschreibenden Oxyphenylacetamids zeigen.

Brom wirkt sehr heftig auf den Methyläther ein, unter Bildung von Bromoxyphenylessigsäuremethyläther.

Oxyphenylessigsaures Aethyl, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COOC_2H_5$ wird durch Erhitzen einer Lösung der Säure in Aethylalkohol im Salzsäurestrome dargestellt. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung für sich ist die Umwandlung nicht so vollständig, ein geringer Theil der Säure bleibt dem Aether auch nach eintägigem Erhitzen beigemengt. Er unterscheidet sich nur wenig von dem Methyläther. Sein specifisches Gewicht ist 1,104 bei 17,5°, sein Siedepunkt 251° (uncorrigirt). Gegen Natrium, Ammoniak und Brom verhält er sich dem Methyläther entsprechend. Die Analyse der zwei Mal destillirten Flüssigkeit ergab:

0,2000 Grm. lieferten 0,4875 Grm. CO_2 und 0,1230 Grm. H_2O, entsprechend 66,47 % C und 6,83 % H. Der Körper $C_{10}H_{12}O_3$ enthält 66,66 % C und 6,67 % H.

Oxyphenylacetamid, $C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\}CONH_2$. Die Darstellung dieses Körpers kann auf verschiedene Weise erfolgen. Am vortheilhaftesten ist es, oxyphenylessigsaures Aethyl mit dem doppelten Volum concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit zu überschichten und die Mischung sich selbst zu überlassen. Die Umbildung beginnt an der Oberfläche des Aethers und schreitet allmählich nach dem Boden des Gefässes zu vorwärts. Je nach der Höhe der Aetherschicht ist die Umwandlung in 3 bis 5 Tagen beendet. Nach dieser Zeit ist an Stelle der öligen Flüssigkeit eine sehr feste, strahlig krystallinische weisse Masse getreten, welche abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde der Körper analysirt. Es gaben:

I. 0,3980 Grm. 0,9250 Grm. CO_2 und 0,2050 Grm. H_2O;
II. 0,1930 Grm. 15,25 Ccm. N bei 742 Mm. Bar. und 7°.

Der Körper $C_8H_9NO_2$ enthält:						Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_8	=	96	=	63,58	%	63,44	—
H_9	=	9	=	5,96	„	5,72	—
N	=	14	=	9,27	„	—	9,35
O_2	=	32	=	21,19	„	—	—
		151		100,00			

Die Umwandlung des Aethers in das Amid geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\}COOC_2H_5 + NH_3 = C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\}CONH_2 + C_2H_5OH.$$

Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Das Amid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur schwer löslich. Beim Erkalten seiner wässrigen Lösung tritt zuerst milchige Trübung, dann aber die Ausscheidung langer weisser Nadeln ein. Bei einem Versuche zur Darstellung des Amids wurden aus der ammoniakalischen Flüssigkeit nicht Nadeln, sondern grosse rhombische Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 101,5°. In heissem Alkohol ist er leicht löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet er sich fast vollkommen wieder aus. Beim

Kochen mit Alkalien tritt unter Ammoniakentwicklung die Bildung von oxyphenylessigsaurem Salze ein. In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen leicht, beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein schön krystallisirendes salzsaures Salz aus.

Wird das Amid mit Phosphorsäureanhydrid zusammen der Destillation unterworfen, so erhält man neben etwas Phenol:

Oxyphenylacetonitril, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}CN$. Zur Darstellung desselben wurden 50 Grm. reines, trocknes Amid, mit 20 Grm. Phosphorsäureanhydrid innig gemischt, in eine aufrecht stehende Retorte gebracht und kurze Zeit erhitzt, alsdann über freiem Feuer destillirt. Das gesammte Destillat wurde fractionirt, und alle bis 240° übergehende Flüssigkeit zusammen aufgefangen. Der im Fractionirkölbchen bleibende Rückstand, welcher hauptsächlich unverändert gebliebenes Amid ist, wurde nochmals mit einer geringen Menge Phosphorsäureanhydrid erhitzt und zu der ersteren Fraction hinzudestillirt. Beim nochmaligen Fractioniren der ganzen Menge wurde zwischen 180°—190° Phenol abgeschieden, bei 190°—220° ging beträchtlich viel Phenol mit dem Nitril über und wurde für sich aufgefangen. Von 220°—250° endlich destillirte das Nitril. Durch mehrfach wiederholte Destillation dieses Antheils wurde eine zwischen 235° und 238° siedende Flüssigkeit erhalten, und diese analysirt. Es entstanden aus:

I. 0,1932 Grm. 0,5095 Grm. CO_2 und 0,1020 Grm. H_2O;
II. 0,1295 Grm. 0,341 Grm. CO_2 und 0,0650 Grm. H_2O;
III. 0,1480 Grm. 13 Ccm. N bei 738 Mm. Bar. und 7°.

Der Körper C_8H_7NO enthält:					Gefunden.		
					I.	II.	III.
C_8	=	96	=	72,18 %	71,92	71,83	—
H_7	=	7	=	5,26 „	5,86	5,61	—
N	=	14	=	10,53 „	—	—	10,34
O	=	16	=	12,03 „	—	—	—
		133		100,00			

Das Oxyphenylacetonitril ist in frischem Zustande eine wasserklare, ölige, auf Papier Fettflecken erzeugende Flüssigkeit von anhaftendem, süsslich zimmtartigem Geruch. Es besitzt bei 17,5° das specifische Gewicht 1,09. Bei längerem Stehen an der Luft nimmt es eine schwach gelbe Färbung an. Erhitzt man einige Tropfen davon mit etwas alkoholischem Kali, so kann man alsbald die Ausscheidung glänzender Schuppen von oxyphenylessigsaurem Kali und Ammoniakentwicklung bemerken. Mit wässrigem Kali geht die Zersetzung nur langsam von statten. Schwefelwasserstoff vermag sich direct unter Bildung eines Thioamids damit zu vereinigen.

Oxyphenylacetthioamid, $C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\}CSNH_2$. Zur Darstellung dieses Körpers wurden sämmtliche bei der Fractionirung des Nitrils zwischen 190° bis 235° übergehenden Antheile vereinigt, mit wenig alkoholischem Ammoniak vermischt und in einem Kölbchen im Schwefelwasserstoffstrome erwärmt. Bei Anwendung von etwa 10 Grm. Nitrilrückständen ist die Thioamidbildung in Zeit von einer Stunde beendet. Die alkoholische Lösung wird noch heiss filtrirt. Beim Erkalten derselben setzen sich gut ausgebildete, rhombische Prismen ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren sind dieselben völlig weiss und rein. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1305 Grm. lieferten 0,2741 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O.

II. 0,1585 Grm. gaben 11 Ccm. N bei 756 Mm. Bar. und 8°.

III. 0,2533 Grm. gaben nach dem Oxydiren mit rauchender Salpetersäure 0,3582 Grm. $BaSO_4$.

Der Körper C_8H_9NSO enthält:			Gefunden.		
			I.[1]	II.	III.
C_8	= 96	= 57,48 %	57,36	—	—
H_9	= 9	= 5,39 „	6,43	—	—
N	= 14	= 8,38 „	—	8,34	—
S	= 32	= 19,16 „	—	—	19,42
O	= 16	= 9,58 „	—	—	—
	167	99,99			

[1]) Diese Analyse, welche eine sehr schlecht stimmende Zahl für den Wasserstoff giebt, führe ich nur mit an, weil durch Kohlenstoff-,

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und metallischem Kupfer ausgeführt.

Die Mutterlaugen von der Thioamidbereitung enthalten immer Phenol. Das Thioamid krystallisirt aus Alkohol in sehr flachen rhombischen Prismen, ist in Wasser sehr schwer, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem löslich. Aether löst reichliche Mengen, jedoch erhält man keine guten Krystalle aus diesem Lösungsmittel. Im Röhrchen schmilzt es bei 111° zur klaren Flüssigkeit. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt es sich in Ammoniak, Schwefelalkali und oxyphenylessigsaures Salz.

Oxyphenylacetanilid, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}CON\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.$.

Bringt man äquivalente Mengen Oxyphenylessigsäure und Anilin zusammen, so erfolgt die Vereinigung beider unter Wärmeentwicklung. Beim Erwärmen schmilzt der Körper zur klaren Flüssigkeit; wird er auf dem Sandbade erhitzt, so tritt Wasser aus, und es bildet sich das Anilid. Es genügt, das oxyphenylessigsaure Anilin eine halbe Stunde lang auf 150° zu erhitzen, um die Anilidbildung zu beendigen. Beim Erkalten der Masse erstarrt dieselbe in concentrisch gruppirten Krystallnadeln. Dieselben werden in heissem Alkohol gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht, und die Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat setzen sich beim langsamen Abkühlen Nadeln von ein bis zwei Centimeter Länge ab, welche durch Abpressen und nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Eine Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,1943 Grm. lieferten 9,5 Ccm. N bei 754 Mm. Bar. und 9°, entsprechend 5,93 % N. Der Körper $C_{14}H_{13}NO_2$ enthält 6,17 % N.

Das Anilid schmilzt bei 99° zur schwach gelben Flüssigkeit. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer löslich. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung

---

Stickstoff- und Schwefelbestimmung die Reinheit des Körpers erwiesen ist. Dass zu viel Wasserstoff gefunden wurde, erklärt sich daraus, dass, noch bevor die Verbrennung des Körpers selbst begonnen hatte, etwas Wasser, wohl von den Kupferspiralen herrührend, in das Chlorcalciumrohr destillirte.

tritt zuerst milchige Trübung ein, später krystallisiren lange, spitze Nadeln aus, und endlich wird die Lösung völlig klar. Rein weiss wurden die Krystalle nicht erhalten, sie behielten auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine schwach graue Färbung. Kalter Alkohol vermag ebenfalls nur wenig zu lösen, heisser dagegen löst grosse Mengen Anilid, welches sich beim Erkalten der Lösung fast vollkommen wieder ausscheidet.

Verhalten der Oxyphenylessigsäure gegen Salpetersäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt weder verdünnte, noch concentrirte Salpetersäure auf Oxyphenylessigsäure ein. Rauchende Salpetersäure dagegen reagirt sehr heftig. Selbst als das Gefäss, in welchem sich die Oxyphenylessigsäure befand, mit Eis gekühlt wurde, verursachte jeder Tropfen rauchender Salpetersäure beim Zusammentreffen mit dem Körper eine geringe Explosion und Schwarzfärbung. Als die Einwirkung vorbei war, wurde die schwarzbraune Masse mit viel Wasser übergossen und an einen kühlen Ort gebracht. Auch nach eintägigem Stehen war dieselbe nicht erstarrt, man konnte nur einzelne feste Körner in dem gelbbraunen Teige wahrnehmen. In heissem Wasser war nur wenig davon löslich. Eine Trennung des festen Körpers von dem halbflüssigen, durch Ueberführen in das Natronsalz, gelang ebenfalls nicht, da beim Eindampfen der Lösung kein krystallisirbarer Körper erhalten wurde.

Beim Erhitzen wirkt verdünnte und concentrirte gewöhnliche Salpetersäure auf die Säure ein, letztere sogar sehr heftig. In 50 Grm. Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,19, welche in einem Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt war, wurden 10 Grm. Oxyphenylessigsäure eingetragen. Die Säure löste sich anfangs unter schwacher Gelbfärbung klar auf, nach kurzer Zeit begann eine lebhafte Einwirkung, welche durch Abkühlen gemässigt wurde. Sobald die Entwicklung von Stickoxyd beendet war, wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, das sich abscheidende gelbe Kry-

stallpulver abfiltrirt, gewaschen, mit wenig Aether ausgezogen, welcher die färbenden Verunreinigungen aufnimmt, und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Körper hinterliess beim Verdunsten wenig eines gelben, nicht krystallisirbaren Harzes. Die Analysen des gereinigten festen Körpers gaben folgende Zahlen:

I. 0,2745 Grm. gaben 0,3982 Grm. CO_2 und 0,062 Grm. H_2O, entsprechend 39,56 % C und 2,53 % H.

II. 0,4123 Grm. gaben 0,5941 Grm. CO_2 und 0,0907 Grm. H_2O, entsprechend 39,30 % C und 2,44 % H.

Da die Dinitrooxyphenylessigsäure,

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\right\}COOH,$$

39,66 % C und 2,48 % H enthält, so glaubte ich jenes Product als solche ansprechen zu dürfen, und habe es auch in einer vorläufigen Mittheilung[1]) als Dinitrooxyphenylessigsäure bezeichnet. Die spätere, eingehende Untersuchung des Körpers zeigte jedoch, dass er nichts anderes ist, als Dinitrophenol, welches 39,13 % C und 2,17 % H enthält. Dies beweisen namentlich die Stickstoffbestimmungen, der Schmelzpunkt, welcher bei 110°—111° gefunden wurde, und die Analyse des Natron- und des Barytsalzes, deren Eigenschaften mit denen der entsprechenden Dinitrophenolsalze übereinstimmen.

III. 0,4860 Grm. gaben 64 Ccm. N bei 754 Mm. Bar. und 12°, entsprechend 15,48 % N.

IV. 0,2715 Grm. gaben 34,5 Ccm. N bei 743 Mm. Bar. und 9°, entsprechend 14,93 % N.

Dinitrophenol enthält:	Gefunden wurde: I.	II.	III.	IV.	Dinitrooxyphenylessigsäure würde enthalten:
C_6 = 72 = 39,13	39,56	39,30	—	—	39,67 = 96 = C_8
H_4 = 4 = 2,17	2,53	2,44	—	—	2,48 = 6 = H_6
N_2 = 28 = 15,22	—	—	15,48	14,93	11,57 = 28 = N_2
O_5 = 80 = 43,48	—	—	—	—	46,28 = 112 = O_2
184 100,00					100,00 242

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 34.

V. 0,3498 Grm. des Natronsalzes gaben beim Erhitzen auf 150° 0,0274 Grm. H_2O ab und hinterliessen beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0,1230 Grm. Na_2SO_4.

VI. 0,4543 Grm. gaben 0,0361 Grm. H_2O ab, und lieferten 0,1439 Grm. Na_2SO_4.

Das Natronsalz des bei 110° schmelzenden Dinitrophenols hat die Zusammensetzung $C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2O$, entsprechend:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
Berechnet	8,04 % H_2O	10,26 % Na	11,16 % Na
Gefunden V.	7,83 „ „	10,40 „ „	11,28 „ „
„ VI.	7,93 „ „	10,26 „ „	11,15 „ „

Das Natronsalz einer Dinitrooxyphenylessigsäure könnte, selbst wenn es kein Krystallwasser besässe, doch nur 8,71 % Na enthalten.

Das in den charakteristischen rothen Prismen krystallisirende Barytsalz gab folgende Zahlen:

VII. 0,4014 Grm. verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0499 Grm. H_2O, und gaben 0,1586 Grm. $BaSO_4$.

Das Salz $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 4H_2O$ enthält:

	H_2O	Ba
	12,52 %	23,83 %
Gefunden VII.	12,43 „	23,23 „

Da somit durch die Einwirkung von Salpetersäure weder auf die eine, noch auf die andere Weise substituirte Oxyphenylessigsäuren erhalten werden konnten, so versuchte ich, dieselben direct aus Nitrophenol und Monochloressigsäure zu gewinnen.

I. Orthonitrooxyphenylessigsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde wesentlich dasselbe Verfahren angewendet, welches zur Bereitung der Oxyphenylessigsäure selbst diente.

Nitrophenolnatron, durch Sättigen von flüchtigem Nitrophenol (Schmelzpunkt 45°) mit Natronlauge dargestellt, wurde mit monochloressigsaurem Natron zusammen in einer eisernen Pfanne vorsichtig auf freiem Feuer eingedampft. Die Bil-

dung der Nitrooxyphenylessigsäure geht hierbei nach folgender Gleichung vor sich:

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}COONa + C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}ONa = C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4, NO_2\end{matrix}\right\}COONa + NaCl.$$

Da aber während des Eindampfens ein grosser Theil der Monochloressigsäure in Glycolsäure übergeht, so muss man sehr viel mehr von der Lösung des monochloressigsauren Natrons zufügen, als der obigen Gleichung entspricht. Am vortheilhaftesten ist es, anfangs ein Molekül Monochloressigsäure auf ein Molekül Nitrophenol zu nehmen; sobald die Masse etwas dicker geworden ist, fügt man von ersterem noch 1 bis $1^1/_2$ Moleküle unter häufigem Umrühren hinzu. Die zuerst schön purpurrothe Flüssigkeit nimmt allmählich eine braune Farbe an. Die Operation ist beendet, wenn diese rothe Farbe auf Zusatz von Natronlauge nicht wieder erscheint, denn alsdann ist kein unzersetztes Nitrophenol mehr vorhanden. Das Verschwinden der Färbung vor Beendigung der Operation und ihr Wiedererscheinen beim Zusatz freien Alkalis wird vielleicht durch eine unter Zersetzung des Nitrophenolnatrons stattfindende Bildung von neutralem glycolsaurem Natron erklärt.

Wäre trocknes Nitrophenolnatron leicht und gefahrlos darzustellen, so würde, bei Anwendung desselben zur Darstellung der Säure, wohl eben so wenig ein so grosser Ueberschuss von Monochloressigsäure nöthig sein, als bei der Bereitung der Oxyphenylessigsäure.

Der auf die beschriebene Art entstehende braune, dicke Brei wird in Wasser gelöst, und die Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Die neue Säure fällt als gelbbraunes, schweres Krystallpulver aus. Zur Reinigung wird dasselbe abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser und Thierkohle gekocht, wodurch die geringen Mengen des noch anhaftenden Nitrophenols und die färbenden Verunreinigungen entfernt werden. Zur vollständigen Reinigung wird der Körper in viel heissem Wasser gelöst, woraus er beim Erkalten in eigenthümlichen spiessigen Aggregaten krystallisirt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0,3941 Grm. gaben 0,7025 Grm. CO_2 und 0,1818 Grm. H_2O.
II. 0,2410 Grm. gaben bei 6° und 736 Mm. Bar. 14,75 Ccm. N.
III. 0,4417 Grm. gaben bei 12° und 736 Mm. Bar. 27,12 Ccm. N.

Der Körper $C_8H_7NO_5$ enthält:			Gefunden. I.	II.	III.
C_8	= 96	= 48,73 %	48,60	—	—
H_7	= 7	= 3,55 „	3,70	—	—
N	= 14	= 7,11 „	—	7,28	7,05
O_5	= 80	= 40,61 „	—	—	—
	197	100,00			

Orthonitrooxyphenylessigsäure ist eine wohl charakterisirte, ziemlich starke Säure; Kohlensäure wird von derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren Salzen verdrängt; Lackmus wird intensiv geröthet. In Wasser ist die Säure schwer löslich, sie krystallisirt daraus in mikroskopisch kleinen, regulären Octaëdern, welche sich zu den erwähnten schuppigen und spiessigen Aggregaten vereinigen. In Alkohol ist sie leicht löslich, krystallisirt aber nicht gut aus diesem Mittel. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.[1]) Ihre Farbe ist blassgelb. Sie schmilzt unzersetzt bei 156,5° und erstarrt wieder bei 149°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt sie mit stark russender Flamme. Sie ist ziemlich beständig; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie nicht verändert. Die nur ganz schwach gelb gefärbte wässrige Lösung der Säure wird auf Zusatz einer geringen Menge von kohlensaurem oder kaustischem Alkali stark citronengelb gefärbt.

Salze der Orthonitrooxyphenylessigsäure.

Dieselben sind in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit denen der Oxyphenylessigsäure selbst ähnlich. Die Salze der alkalischen Erden sind in heissem Wasser etwas leichter löslich, als die entsprechenden Salze jener; die Salze der schweren Metalle sind schwerer löslich, aber sie schmelzen

[1]) Die entgegengesetzte Angabe in meiner vorläufigen Mittheilung (dies. Journ. [2] **19**, 34) hatte ihren Grund in der Verunreinigung des Körpers durch Nitrophenol.

nicht, wie die entsprechenden Salze der Oxyphenylessigsäure. Beim starken Erhitzen verpuffen sie.

Das Natronsalz, $C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_4NO_2 \end{matrix}\right\}COONa + H_2O$, wird durch Eintragen der freien Säure in Sodalösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und der Kohlensäureentwicklung dargestellt. Man kocht die Lösung mit Thierkohle, wodurch sie ihre intensiv gelbe Farbe nicht einbüsst, filtrirt und concentrirt auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten schiessen gelbe, glänzende Krystallschuppen an, welche abgesaugt, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt wurden.

I. 0,3410 Grm. gaben 0,0260 Grm. H_2O ab, und lieferten 0,098 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 9,31 % Na.

II. 0,266 Grm. gaben 0,079 Grm. Na_2SO_4.

Das Salz $C_8H_7NO_5Na + H_2O$ enthält:

	H_2O	Na
	7,59 %	9,70 %
Gefunden I.	7,62 „	9,31 „
„ II.	— „	9,62 „

Das Salz ist in Wasser leicht löslich; es verliert sein Krystallwasser schon beim Erhitzen auf 100°. Durch Zufügen von Salzlösungen zu seiner Lösung entstehen die entsprechenden Salze der Nitrooxyphenylessigsäure als krypto-krystallinische Niederschläge. Chlorbarium bringt nur in concentrirten Lösungen eine gelblich weisse Fällung hervor.

Barytsalz, $\left(C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OC_6H_4NO_2 \end{matrix}\right\}COO\right)_2Ba + H_2O$. Beim Eintragen von kohlensaurem Baryt in eine heisse, concentrirte wässrige Lösung der Säure findet lebhafte Kohlensäureentwicklung statt. Nachdem dieselbe beendet, wurde mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Aus der erkalteten Lösung krystallisirten schwach gelbe, sehr feine, glänzende, zu centimetergrossen Gruppen vereinigte Nadeln aus. Sie wurden nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier der Analyse unterworfen.

I. 0,2737 Grm. gaben beim Erhitzen 0,0092 Grm. H_2O ab, und

II. 0,3505 Grm. gaben 0,1487 Grm. $BaSO_4$.

Das Salz $(C_8H_6NO_5)_2Ba + H_2O$ enthält:

	H_2O	Ba
	3,29 %	25,04 %
Gefunden I.	3,36 „	—
„ II.	—	24,94 „

Das Salz verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 150°. Es ist nicht schwer in Wasser löslich. Aus einer sehr verdünnten Lösung wurde es einmal in schön rothen, harten, quadratischen Prismen erhalten.

Das Kalksalz ist dem Barytsalze sehr ähnlich; es stellt mässig schwer in Wasser lösliche Krystallschuppen dar.

Kupfersalz, $2\left(\left\{C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}COO\right\}_2Cu\right) + 5H_2O.$
Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung des Natronsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so erfolgt die Ausscheidung eines voluminösen, bläulich weissen Niederschlages. Derselbe wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und in viel heissem Wasser gelöst. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirten glänzende, breite, aber äusserst dünne Prismen von smaragdgrüner Farbe. Nachdem dieselben zwischen Fliesspapier hinlänglich getrocknet waren, wurden sie analysirt.

0,2325 Grm. verloren 0,021 Grm. H_2O und gaben 0,038 Grm. CuO.

Das Salz $(C_8H_6NO_5)_4Cu_2 + 5H_2O$ enthält:

	H_2O	(Wasserhalt. Salz.) Cu	(Wasserfreies Salz.) Cu
	8,98 %	12,77 %	14,03 %
Gefunden	9,01 „	12,92 „	14,35 „

Der Körper ist in Wasser schwer löslich; sein Krystallwasser verliert er erst bei 150° vollständig. Die grüne Farbe des getrockneten Salzes ist noch bedeutend dunkler, als die des wasserhaltigen. Es besitzt starken Fettglanz.

Das Silbersalz entsteht als weisser Niederschlag bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natronsalzes; es ist in Wasser schwer löslich und leicht zersetzlich.

Das Zinnoxydulsalz bildet glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche, rhombische Blättchen.

Das Eisenoxydsalz ist eine gelbe, in heissem Wasser schmelzende, wenig darin lösliche Fällung.

Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel.

Die neue Säure lässt sich leicht reduciren. Als Reductionsmittel wurde in verdünnter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür angewendet. Der Körper, in einem Kolben mit einer genügenden Quantität der Zinnchlorürlösung übergossen, wird auf dem Sandbade erhitzt; er löst sich allmählich unter lebhafter Reaction auf, und alsbald beginnt auch die Ausscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages, welcher aus mikroskopisch kleinen Krystallnadeln besteht. Nachdem man noch kurze Zeit erhitzt hat, lässt man erkalten. Hierbei wird die Ausscheidung des weissen Körpers bedeutend vermehrt, endlich bildet der Kolbeninhalt einen dicken Brei. Nach völligem Erkalten saugt man ab, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0,1285 Grm. gaben 0,2740 Grm. CO_2 und 0,0660 Grm. H_2O, entsprechend 63,97 % C und 5,70 % H.

II. 0,1510 Grm. gaben 0,3555 Grm. CO_2 und 0,0670 Grm. H_2O.

III. 0,1200 Grm. gaben 0,2860 Grm. CO_2 und 0,0540 Grm. H_2O.

IV. 0,1974 Grm. gaben 15,5 Ccm. N bei 746 Mm. Bar. und 13°, entsprechend 9,15 % N.

Die procentische Zusammensetzung zeigt, dass dem Körper die Formel $C_8H_7NO_2$ zukommt.

				Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
C_8	= 96	=	64,43 %	63,97	64,14	64,24	—
H_7	= 7	=	4,69 „	5,70	4,93	5,00	—
N	= 14	=	9,39 „	—	—	—	9,15
O_2	= 32	=	21,49 „	—	—	—	—
	149		100,00				

Die Verbrennungen der Substanz sind nicht leicht auszuführen, da sie schon etwas über 100° zu sublimiren beginnt.

Wie die Analysen beweisen, entsteht durch die Einwirkung des Reductionsmittels nicht Amidooxyphenylessigsäure, sondern ein Anhydrid derselben. Die Wasserabspaltung wird man sich in der Weise zu denken haben, dass ein Amidwasserstoffatom der wahrscheinlich nicht beständigen Amidosäure, mit dem Hydroxyl der Säure vereinigt, austritt. Ein ganz entsprechendes Verhalten finden wir bei der Phenylessigsäure, deren Orthonitroderivat ebenfalls bei der Reduction ein sog. Anhydrid liefert, das Oxindol. Hoffentlich lässt sich vom Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid aus eine Reihe von Körpern darstellen, welche den sehr interessanten Orthoamidophenylessigsäurederivaten entsprechen. Der genaueren Untersuchung dieses Körpers sind um so weniger Schwierigkeiten im Wege, als bei der Reduction keinerlei Nebenproducte entstehen, das Nitrosubstitutionsderivat selbst aber leicht in grösseren Mengen zu erhalten ist.

Das Anhydrid lässt sich schwer in grossen Krystallen darstellen. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, sehr schwer löslich in heissem; beim Erkalten der wässrigen Lösungen scheidet es sich in Gestalt mikroskopisch kleiner, voluminöse Massen bildender, rein weisser Nadeln aus. Kalter 90procentiger Alkohol löst nur wenig davon auf; in heissem st es leicht löslich; man erhält daraus eigenthümliche Krystallkrusten, welche das Aussehen von Fischrogen haben. Die kleinen zarten Nädelchen finden sich nämlich meist zu concentrischen Gruppen zusammen, welche im Durchschnitt die Grösse eines Stecknadelkopfes besitzen; dieselben lagern sich am Boden der Krystallisirschale dicht über und neben einander, während die überstehende Flüssigkeit ganz klar ist. Am leichtesten ist es in heissem, absolutem Alkohol löslich, und kann aus dieser Lösung beim allmähligen Abkühlen in Nadeln erhalten werden, welche bis $^1/_2$ Cm. Länge besitzen. Beim Verdunsten ätherischer Lösungen erhält man keine gut ausgebildeten Krystalle. Will man den Körper zur Analyse rein haben, so ist es am vortheilhaftesten, ihn aus etwa 30procentigem Alkohol umzukrystallisiren, er wird auf diese Weise stets ganz weiss, während stärkere alkoholische Lösungen meist etwas gebräunte Krystallkrusten

absetzen. Um ihn vollständig trocken zu erhalten, muss man ihn lange Zeit auf 90°—100° erhitzen, da die porösen Massen, welche man beim Abpressen erhält, Spuren von Wasser sehr fest zurückhalten. Das Anhydrid schmilzt bei 143° bis 144°; noch bevor es geschmolzen ist, sublimirt es theilweise in schönen seideglänzenden, weichen Blättchen. Es empfiehlt sich, nicht grössere Mengen zur Reinigung zu sublimiren, da hierbei stets geringe Zersetzung eintritt. Der Körper zeigt weder saure, noch basische Eigenschaften; in Kali- und Natronlauge ist er löslich, ohne jedoch wirkliche Salze damit zu bilden. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird er aus diesen Lösungen abgeschieden. Selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge geht er nicht in die entsprechende Amidosäure über. Ammoniak vermag ihn nicht in Lösung zu erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Anhydrid, nach Zusatz von Wasser aber fällt es unverändert wieder aus; in concentrirter Salzsäure ist es wenig mehr als in reinem Wasser löslich. Salpetersäure löst dasselbe beim Erwärmen unter lebhafter Einwirkung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es mit russender Flamme.

II. Paranitrooxyphenylessigsäure.

Zur Darstellung dieser, der obigen Säure isomeren Mononitrooxyphenylessigsäure wurde das Natronsalz des Paranitrophenols auf die bei Bereitung der Orthonitrosäure ausführlich beschriebene Art mit monochloressigsaurem Natron behandelt.

Der erhaltene dicke Brei wird ebenfalls in Wasser gelöst, und die neue Säure mit Salzsäure abgeschieden.

Da dieselbe von dem etwa noch anhaftenden Nitrophenol durch Kochen mit Wasser nicht befreit werden kann, so ist es nöthig, den Körper zuvörderst mehrere Male aus Alkohol umzukrystallisiren, dann erst mit Thierkohle zu kochen und in heissem Wasser zu lösen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel ist er zur Analyse rein. Er wurde bei 100° getrocknet.

I. 0,5602 Grm. gaben 1,0090 Grm. CO_2 und 0,1938 Grm. H_2O.
II. 0,5160 Grm. gaben 0,926 Grm. CO_2 und 0,1819 Grm. H_2O.
III. 0,2765 Grm. gaben bei 749 Mm. Bar. und 7° 16,5 Ccm. N.

Der Körper $C_8H_7NO_5$ enthält:				Gefunden. I.	II.	III.
C_8	= 96	=	48,73 %	49,12	48,94	—
H_7	= 7	=	3,55 „	3,84	3,91	—
N	= 14	=	7,11 „	—	—	7,12
O_5	= 80	=	40,61 „	—	—	—
	197		100,00			

Die Paranitrooxyphenylessigsäure unterscheidet sich äusserlich nur wenig von ihrer Isomeren; ganz reine Producte beider sind an der verschiedenen Form ihrer Krystallaggregate erkenntlich. Unter dem Mikroskop erweisen sich die aus heissem Wasser auskrystallisirenden Blättchen als dem rhombischen oder monoklinen Systeme angehörig. Sie ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter löslich, aber noch immer viel schwerer, als Paranitrophenol; gut ausgebildete Krystalle erhält man aus Alkohol nicht. In Aether ist sie schwer löslich. Sie schmilzt bei 183°, hat schwach gelbe Farbe und einen zusammenziehenden bitteren Geschmack. Ihre wässrigen Lösungen färben sich auf Zusatz von Alkalien ebenfalls intensiv gelb. Auch ihre Salze gleichen in Bezug auf Löslichkeit den entsprechenden Salzen der Isomeren, unterscheiden sich jedoch in Farbe und Krystallwassergehalt.

Natronsalz, $C\begin{Bmatrix} OC_6H_4NO_2 \\ H_2 \end{Bmatrix}COONa + 3H_2O$. Die reine Säure wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction in reine Sodalösung eingetragen, und die Lösung stark eingedampft. Es stellt nach zweimaligem Umkrystallisiren schwach gelbe, äusserst zarte, in Wasser leicht lösliche Krystallnadeln dar.

0,5010 Grm. verloren 0,1000 Grm. H_2O und gaben 0,1280 Grm. Na_2SO_4.

Der Körper $C_8H_6NO_5Na + 3H_2O$ enthält:

	H_2O	(Wasserhalt. Salz.) Na	(Wasserfreies Salz.) Na
	19,77 %	8,42 %	10,50 %
Gefunden	19,96 „	8,28 „	10,34 „

Das Salz verliert sein Krystallwasser vollständig schon

bei 100°. Das trockne Salz ist etwas dunkler gelb gefärbt, als das wasserhaltige.

Barytsalz, $\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4NO_2\end{matrix}\right\}COO\right)_2Ba+10H_2O$, wird dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Baryt in eine heisse wässrige Lösung der Säure, so lange noch Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen ist. Die mit etwas Thierkohle gekochte, durch Abdampfen concentrirte Lösung setzt beim Erkalten citronengelbe Krystallschuppen ab, welche nochmals umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt wurden.

0,579 Grm. verloren 0,1470 Grm. H_2O und gaben 0,1880 Grm. $BaSO_4$.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_{10}Ba + 10H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Ba	Ba
	25,39 %	19,32 %	25,89 %
Gefunden	25,38 „	19,09 „	25,59 „

Das Salz schmilzt schon bei 100° in seinem Krystallwasser, giebt jedoch dasselbe erst bei 150° vollständig ab. Es ist in Wasser etwas leichter löslich, als das Barytsalz der Isomeren.

Das Kalksalz, in Wasser ungefähr eben so löslich, stellt grosse, röthlichgelbe Krystallschuppen dar.

Kupfersalz, $\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4(NO_2)\end{matrix}\right\}COO\right)_2Cu + 10H_2O$. Wird eine Lösung des Natronsalzes mit Kupfervitriollösung versetzt, so entsteht ein hellblauer Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und in viel heissem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren zarte, himmelblaue Nädelchen aus, welche lufttrocken analysirt wurden.

0,3785 Grm. verloren 0,1070 Grm. H_2O und gaben 0,0465 Grm. CuO.

Der Körper $C_{16}H_{12}N_2O_{10}Cu + 10H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Cu	Cu
	28,30 %	10,06 %	14,03 %
Gefunden	28,31 „	9,85 „	13,73 „

Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 150° vollständig; seine blaue Farbe geht beim Trocknen in hellgrün über. Beim schnellen Erhitzen verpufft es. Es ist nicht gut, die wässrige Lösung lange Zeit zu kochen, da hierbei Zersetzung eintritt.

Das Zinnoxydulsalz entsteht als weisse krystallinische Fällung beim Versetzen des Natronsalzes mit Zinnchlorürlösung; es ist in heissem Wasser leicht löslich.

Das Eisenoxydsalz ist eine gelbe, in heissem Wasser schmelzende, darin schwer lösliche Fällung.

Das Silbersalz entsteht als voluminöse Masse durch Zufügen von Silbernitrat zum Natronsalze. Es ist schwer löslich und krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche in feuchtem Zustande am Lichte sich bräunen.

Verhalten der Paranitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel.

Diese Säure löst sich ebenfalls leicht unter lebhafter Einwirkung in heisser Zinnchlorürlösung. Die Ausscheidung eines Körpers ist hierbei jedoch nicht zu bemerken. Fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, so wird zugleich die Amidosäure mit niedergeschlagen, wenigstens enthält das Filtrat keine Spur einer organischen Substanz. Es ist mir nicht gelungen, eine analysirbare Verbindung von dem Schwefelzinn zu trennen. Versucht man den Körper mit Ammoniak auszuziehen, so geht das Zinnsulfid ebenfalls in Lösung und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus. Als der ammoniakalischen Lösung viel Chlorbarium zugefügt wurde, entstand ein geringer Niederschlag, welcher zur Analyse nicht ausreichte. Beim Stehen an der Luft färbte er sich schmutzig grün. Ebenso erfolglos blieb der Versuch, durch Ausziehen mit Natriumcarbonat die Säure zu isoliren. Beim Eindampfen der alkalischen Lösung färbte sich dieselbe schmutzig braun, und auf Zusatz von Salzsäure wurde ein amorpher brauner Niederschlag ausgefällt, welcher nach dem Trocknen leicht in Alkohol löslich war, ohne jedoch zu krystallisiren.

Es wurde nun eine neue Menge Paranitrooxyphenyl-

essigsäure reducirt, und die Reductionsflüssigkeit nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine äusserst zerfliessliche, aus langen weissen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche auf dem Platinblech mit russender Flamme verbrannte, und eine zinnoxydhaltige Kohle zurückliess. Das Salz wurde mehrere Male umkrystallisirt, konnte jedoch seiner Zerfliesslichkeit wegen nicht in trocknem Zustande erhalten werden. Beim Stehen über Schwefelsäure trat Zersetzung unter Salzsäureentwicklung ein. Der Versuch, eine Zinnbestimmung des Doppelsalzes durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung, und Fällen mit salpetersaurem Ammon vorzunehmen, misslang; die organische Substanz hatte die Oxydirung des Zinns verhindert. Es scheint somit, als liefere die Paranitrooxyphenylessigsäure bei der Reduction eine wahre Amidosäure, welche jedoch sehr unbeständig und in Wasser unlöslich ist.

Verhalten der Oxyphenylessigsäure gegen Brom.

Durch Eintragen von Bromwasser in eine heisse wässrige Lösung der Oxyphenylessigsäure wurde von Giacosa[1]) Monobromoxyphenylessigsäure dargestellt. Ich erhielt auf diese Weise einen Körper, welcher sich in Wasser sehr schwer löste und daraus in haarfeinen, sehr biegsamen und äusserst leichten Nädelchen krystallisirte, von denen stets mehrere zu einer Gruppe vereinigt waren. Zwischen diesen Nädelchen aber konnte man feine weisse Knötchen bemerken, welche ungefähr gleich schwer löslich in Wasser waren. Unter dem Mikroskop zeigte sich, dass diese Knötchen ebenfalls aus Nädelchen, allerdings bedeutend kleineren, zusammengesetzt waren. Auch das Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen war hier augenscheinlich ein anderes. Da ausserdem, trotz sorgfältigen Umkrystallisirens, der Schmelzpunkt der Verbindung nicht constant erhalten wurde (ein Theil schmolz gegen 120°, während der Rest bei 149° flüssig wurde), so schloss ich daraus, dass ein Gemenge mehrerer

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 397.

isomerer Körper vorhanden sei. Diese Annahme wird nicht beeinflusst durch die von Giacosa angeführte, gut auf Monobromoxyphenylessigsäure stimmende Brombestimmung. Ich untersuchte daher die Einwirkung des Broms auf Oxyphenylessigsäure unter veränderten Bedingungen.

Brom, mit krystallisirter Säure zusammengebracht, wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verflüssigung der Masse ein. Die Einwirkung kann sehr gemässigt werden, wenn man die Säure in einer engen Glasröhre schmilzt, mit Eis kühlt und auf den erstarrten kalten Körper abgekühltes Brom giesst.

Die Darstellung der

Monobromoxyphenylessigsäure

wurde folgendermaassen vorgenommen.

70 Grm. Oxyphenylessigsäureäthyläther wurden in der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung in einem Kölbchen mit Eiswasser gekühlt. Darauf wurden vermittelst eines Tropftrichters allmählich 65 Grm. Brom zugefügt. Jeder einfallende Tropfen verursachte gelindes Zischen und Bromwasserstoffentwicklung. Als die ganze Menge Brom eingetropft war, wurde die Lösung, welche noch etwas nach Brom roch, bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und, da auch nach halbtägigem Stehen bei dieser Temperatur immer noch Bromwasserstoff entwich, im Wasserbade gelinde erhitzt, bis letzteres nicht mehr zu bemerken war. Im Kölbchen hatte sich eine geringe Menge eines festen Körpers ausgeschieden, von welchem die noch mit 70 Grm. Schwefelkohlenstoff verdünnte Lösung abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat schieden sich beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schöne, glänzende, rhombische Krystallblätter aus; dieselben wurden nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt. Die Analysen zeigten, dass der Körper Monobromoxyphenylessigsäureäther ist. Die grösste Menge desselben wurde mit starker Natronlauge gekocht, in welcher er sich allmählich auflöste, die Lösung filtrirt, und ein Theil derselben mit Salzsäure versetzt. Hierbei fiel ein weisser flockiger Körper nieder, welcher nach

dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser in viel heissem Wasser gelöst wurde. Aus der erkaltenden Lösung erhielt ich ihn in weissen Massen, welche den bei Einwirkung von Bromwasser auf die heisse wässrige Lösung der Säure entstehenden, zwischen den Nadeln sitzenden Knötchen sehr ähnlich sahen. Dieselben wurden nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

I. 0,3572 Grm. gaben 0,5432 Grm. CO_2 und 0,1021 Grm. H_2O.

II. 0,1990 Grm. gaben 0,1282 Grm. AgBr.

Der Körper $C_8H_7BrO_3$ enthält:					Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_8	=	96	=	41,56 %	41,47	—
H_7	=	7	=	3,03 „	3,18	—
Br	=	80	=	34,63 „	—	34,30
O_3	=	48	=	20,78 „	—	—

Die Monobromoxyphenylessigsäure ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, schon in verdünntem, leicht löslich. Beim allmählichen Verdunsten alkoholischer Lösungen erhält man kleine, aber scharf ausgebildete, wie es scheint, quadratische Prismen. Sie schmilzt im Röhrchen bei 153° bis 154° und erstarrt wieder bei 146°—145°. Sie besitzt keine so grosse Neigung zur Aetherbildung, wie die Oxyphenylessigsäure selbst, oder wie die durch Einwirkung von Bromwasser auf Oxyphenylessigsäure erhaltene Monobromoxyphenylessigsäure. Wird letztere in Alkohol gelöst, so besteht der beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand stets aus einem aromatisch riechenden Oele, welches vermuthlich der Aether der Säure ist. In Aether ist sie leicht löslich, wird aber aus diesem Lösungsmittel nicht in guten Krystallen erhalten. Schwerer löst sie sich in Schwefelkohlenstoff.

Sie ist eine ziemlich starke Säure, treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen und röthet Lackmus. Dass die Substitution eines Wasserstoffatoms im Phenyl, und nicht im Essigsäureradical vor sich gegangen ist, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, zumal selbst beim anhaltenden Kochen mit Alkalien das Brom nicht durch Hydroxyl ersetzt wird.

Bromoxyphenylessigsaure Salze.

Die Alkalisalze sind in reinem Wasser leicht, aber schwerer als die oxyphenylessigsauren Salze löslich, in alkalihaltigem etwas schwerer.

Die Salze der alkalischen Erden sind schwer löslich, noch weniger die der schweren Metalle.

Natronsalz, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\ OC_6H_4Br\end{matrix}\right\}COONa + 2H_2O$. Ein Theil der durch Verseifen des Aethers erhaltenen Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich daraus millimeterdicke und mehrere centimeterlange farblose, biegsame Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden. Die Analyse ergab:

0,4488 Grm. verloren 0,0564 Grm. H_2O und lieferten 0,1047 Grm. Na_2SO_4.

Das Salz $C_8H_6BrO_3Na + 2H_2O$ enthält:

		(Wasserhalt. Salz.)	(Wasserfreies Salz.)
	H_2O	Na	Na
	12,46 %	7,95 %	9,09 %
Gefunden:	12,57 „	7,56 „	8,63 „

Der Körper verliert sein Krystallwasser schon bei 100° vollständig; er wird öfter in kleinen Nadeln, als in den beschriebenen grossen Prismen erhalten.

Barytsalz, $2\left(\left[C\left\{\begin{matrix}H_2\\ OC_6H_4Br\end{matrix}\right\}COO\right]_2Ba\right) + 3H_2O$. Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Natronsalzes mit Chlorbariumlösung versetzt, so entsteht nach einiger Zeit ein atlasglänzender, aus grossen Schuppen bestehender Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystallform des Körpers war jetzt verändert. Er stellte nun lange, verfilzte Nadeln dar, die nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier eine weiche asbestartige Masse bilden.

0,1756 Grm. verloren 0,0080 Grm. H_2O und lieferten 0,0662 Grm. $BaSO_4$.

Das Salz $C_{32}H_{24}Br_4O_{12}Ba_2 + 3H_2O$ enthält:

	H_2O	(Wasserhalt. Salz.) Ba	(Wasserfreies Salz.) Ba
	4,32 %	21,92 %	22,95 %
Gefunden:	4,55 „	22,16 „	23,22 „

Das Krystallwasser wird erst bei 150° vollständig ausgetrieben.

Das Kupfersalz wird als hellblauer Niederschlag beim Vermischen der Lösungen des Natronsalzes mit Kupfervitriol erhalten. Es krystallisirt in gut ausgebildeten, blauen Prismen und ist in Wasser schwer löslich.

Das Eisenoxydsalz (aus dem Natronsalze mit Eisenchlorid) ist ein in siedendem Wasser schmelzender, darin schwer löslicher, hellgelber amorpher Niederschlag.

Das Zinnoxydulsalz ist in viel heissem Wasser löslich; es krystallisirt daraus in kleinen rhombischen Täfelchen.

Bromoxyphenylessigsaures Aethyl,

$$C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4Br\end{matrix}\right\}COOC_2H_5.$$

Die Darstellungsmethode dieser Verbindung ist schon bei Beschreibung des Verfahrens zur Darstellung der Säure angegeben worden. Die Analysen des durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben folgende Zahlen:

I. 0,6400 Grm. lieferten 1,0969 Grm. CO_2 und 0,2800 Grm. H_2O.
II. 0,2396 Grm. lieferten 0,4051 Grm. CO_2 und 0,1003 Grm. H_2O.
III. 0,1716 Grm. gaben 0,1240 Grm. AgBr.

Der Körper $C_{10}H_{11}BrO_3$ enthält:

					Gefunden. I.	II.	III.
C_{10}	=	120	=	46,33 %	46,74	46,19	—
H_{11}	=	11	=	4,25 „	4,86	4,66	—
Br	=	80	=	30,89 „	—	—	30,75
O_3	=	48	=	18,53 „	—	—	—
		259		100,00			

Der Aether ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, aus welchem er in schönen, rhombischen

Tafeln krystallisirt. Schwieriger löst er sich in Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt liegt bei 59°. Ist er einmal geschmolzen, so bleibt er sehr lange flüssig. Sein Erstarrungspunkt liegt bei 28°. Er lässt sich erst durch längeres Kochen mit Alkalien verseifen.

Noch einen Versuch möchte ich hier erwähnen, welcher angestellt wurde, um womöglich eine Oxyphenylbromessigsäure darzustellen.

10 Grm. Oxyphenylessigsäure wurden in einer engen Röhre geschmolzen und nach dem Erstarren 10 Grm. Brom in die Röhre gegeben, dieselbe schnell zugeschmolzen und mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen entwich viel Bromwasserstoff. Die in der Röhre befindliche braune schmierige Masse wurde herausgespült und mit kohlensaurem Natron behandelt, in welchem sie sich mit violetter Farbe klar auflöste. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade konnte kein krystallisirter Körper erhalten werden. Ein Theil des Natronsalzes wurde mit starker Natronlauge mehrere Stunden lang gekocht. Hierbei veränderte sich die Farbe kaum, und als die wässrige Lösung nach dem Kochen mit Salzsäure versetzt wurde, schied sich der ursprüngliche Körper, augenscheinlich unverändert, aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine organische Substanz. Das Product kann daher nicht Oxyphenylbromessigsäure gewesen sein, da sich diese beim Kochen mit Natronlauge wohl verändert haben würde.

Die Ergebnisse obiger Versuche sind folgende:

Die Oxyphenylessigsäure ist nicht als eigentliche Aethersäure zu betrachten.

Ihre antiseptischen Wirkungen zeigen, dass sie noch theilweise die Eigenschaften des Phenols besitzt. Das Bestehen ihrer Salze, des Amids, des Nitrils und des Thioamids kennzeichnet sie als wohl charakterisirte Säure.

In mehreren Beziehungen verhält sie sich der Phenylessigsäure ähnlich. Letztere giebt beim Behandeln mit Salpetersäure bekanntlich eine Dinitrophenylessigsäure, welche sich in alka-

lischer Lösung leicht in Dinitrotoluol und kohlensaures Salz zersetzt. Oxyphenylessigsäure giebt vermuthlich zuerst ebenfalls eine Dinitrooxyphenylessigsäure, welche sich gleich weiter in Dinitrophenol und wahrscheinlich Glycolsäure zersetzt. Noch mehr tritt diese Uebereinstimmung hervor im Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel, in der Bildung eines dem Oxindol analogen Körpers.

Die Einwirkung des Broms zeigt dagegen, dass eine Substitution im Essigsäureradical nicht mehr möglich ist, wenigstens unter den bis jetzt eingehaltenen Bedingungen. Phenylessigsäure giebt, wie Radzizewsky[1]) gefunden, beim Erhitzen mit Brom auf 150° hauptsächlich Phenylbromessigsäure, aus welcher mit Leichtigkeit Phenyloxyessigsäure (Mandelsäure) zu erhalten ist. Diese Verschiedenheit ist wiederum ein Beweis, dass Substitutionen im Oxyphenyl bei Weitem leichter und energischer vor sich gehen, als Substitutionen der Wasserstoffatome des Phenyls.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf einige aromatische Sulfonsäuren;

von

Dr. Paul Degener.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche schliessen sich an eine frühere Arbeit an, welche vor etwa 2 Jahren von mir ausgeführt und in diesem Journal [2] **17**, 390 ff. nebst einer Methode der titrimetrischen Phenolbestimmung[2])

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 208.

[2]) Es ist hier der Ort, zu erwähnen, dass mir sowohl Landolt's Vorschlag zur titrimetrischen Bestimmung des Phenols (Liebig's Jahresbericht 1871, S. 949), sowie Koppeschaar's vortreffliche Ausführung dieses Gedankens (Zeitschr. f. anal. Chem. 1876, S. 223) jetzt zwar wohl bekannt sind, dass aber die Methode des Letzteren zu der Zeit, da ich, für meine oben erwähnten Versuche einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols benöthigt, meine Methode ausarbeitete, mir noch nicht bekannt geworden war. Im entgegengesetzten

veröffentlicht worden ist. Die damals angestellten Versuche betrafen die Einwirkung schmelzender Alkalien auf Benzolsulfonsäure und hatten zu dem Ergebniss geführt, dass die beiden Agentien, Kali und Natron, in ihren Wirkungen höchst verschieden sind. — Diese Beobachtungen werden durch die folgenden Versuchsreihen wesentlich vervollständigt.

Einwirkung schmelzender Alkalien auf die Phenol-orthosulfonsäure.

Kekulé [1]) beobachtete, dass durch die Einwirkung schmelzenden Aetzkalis auf die Phenolorthosulfonsäure, welche von ihm noch als Phenolmetasulfonsäure bezeichnet wird, sich Brenzcatechin bilde, und gab an, dass auf diese Weise leicht beträchtliche Mengen des fraglichen Körpers erhalten werden können; Barth und Sennhofer [2]) bestätigten zwar die leichte Bildungsweise jenes Körpers, scheinen aber nicht bedeutende Mengen erhalten zu haben; auch konnten sie nicht, wie Kekulé beobachtet, gleichzeitig gebildetes Resorcin nachweisen, was, wie ich hier vorausschicke, auch mir in keinem Falle gelungen ist.

Nach Barth und Sennhofer verändert sich das phenolorthosulfonsaure Kali bis 250° nicht; von 260°—300° sind noch keine nachweisbaren Spuren von schwefliger Säure vorhanden; erst über 310° wird Brenzcatechin gebildet.

In den nunmehr folgenden Versuchen ist bei annähernd gleichen Bedingungen die Einwirkung von Kali, Natron und Kali-Natron, wie in den vorhergehenden Versuchsreihen so studirt, dass das hauptsächlichste Reactionsproduct, das Brenzcatechin, jedesmal quantitativ bestimmt wurde. Die Phenolorthosulfonsäure [3]) wurde aus chemisch reiner Schwefelsäure und reinem Phenol durch allmähliges Mischen und

---

Falle hätte ich mir meine Mühe sparen können, zumal da wesentliche Unterschiede zwischen Koppeschaar's und meiner Methode nicht existiren.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 197, 641.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 972.

[3]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867, 197, 641. Ber. Berl. chem. Ges. 2, 330. Solommanoff, Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 294.

mehrtägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur bereitet. Die wässrige Lösung des Productes wurde zur Entfernung des ungebundenen Phenols mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von letzterem Gase durch längeres Einleiten von Kohlensäure möglichst befreite Säure wurde mit kohlensaurem Kali, beziehentlich Natron neutralisirt. Durch fractionirte Krystallisation wurden alsdann die entstandenen orthophenolsulfonsauren Salze von den schwerer löslichen paraphenolsulfonsauren getrennt. Die letzteren bildeten trotz möglichster Vorsicht bei der Bereitung der rohen Säure den grössten Theil der Salzmasse.

Das phenolorthosulfonsaure Kali wies unter dem Mikroskop nur ganz vereinzelt einen hexagonalen Krystall von paraphenolsulfonsaurem Salze auf. Der Gehalt an Orthosalz lässt sich übrigens durch Bestimmung des Krystallwassers ermitteln, von dem es zwei Moleküle enthält, während das Parasalz wasserfrei krystallisirt. Es wurden daher von dem nicht verwitterten, zwischen Fliesspapier vollkommen getrockneten Salz mehrere Proben auf ihren Krystallwassergehalt untersucht, und gefunden, dass sie 14,26 resp. 14,21 % davon enthielten, im Mittel also 14,23 %, während 14,51 % berechnet waren; der Gehalt an reinem phenolorthosulfonsaurem Kali, $C_6H_4OHSO_3K + 2H_2O$, betrug somit 98,01 %.

Das nicht deutlich krystallisirende phenolorthosulfonsaure Natron wurde dann als rein angenommen, wenn unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation mehr zu erkennen war. Beide Salze sowohl, wie das Aetzkali, welches 95,62 %, und das Aetznatron, welches 98,21 % Alkali enthielt, wurden unten wiederum auf wasserfreie, chemisch reine Substanzen berechnet.

Da mich vorläufige Versuche belehrt hatten, dass die Einwirkung der Alkalien in diesem Falle schwieriger und besonders wegen leichter Phenolbildung nicht so glatt vor sich ging, wie bei der Benzolsulfonsäure, so habe ich nie weniger als 6 Mol. Alkali auf ein Molekül des betreffenden Salzes angewandt. Sonst war das Verfahren folgendes:

Die, wie bei der Benzolsulfonsäure beschrieben, im Sil-

bertiegel unter sorgfältigem Reguliren der Temperatur und fortwährendem Agitiren mittelst des in eine unten zugeschmolzene Glasröhre eingesenkten Thermometers erhaltenen Schmelzen wurden nach dem Erkalten aus dem Tiegel entfernt, zerschlagen in ungefähr das Vierfache destillirten Wassers gebracht und das dem Tiegel noch Anhängende gelöst hinzugefügt, stets unter möglichster Vermeidung von Erwärmung. Noch vor erfolgter Lösung wurde auf die Flüssigkeit Aether geschichtet, um den Zutritt des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft zu verhindern. Nun wurde die in einem Glaskolben befindliche gelöste Schmelze mit einem Rückflusskühler verbunden und durch ein Trichterrohr die berechnete Menge Schwefelsäure allmählich hinzugesetzt, immer unter Kühlung des Kolbens. Nach dem Erkalten wurde im Scheidetrichter drei bis vier Mal mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch Waschen mit wenig Wasser von anhängender Schwefelsäure befreit und nun die abgehobene ätherische Lösueg bei 45°—48° auf dem Wasserbade langsam verdunstet.[1]) Der aus Brenzcatechin, Phenol, theerigen Producten, sowie etwas schwefelsaurem Alkali bestehende Rückstand wurde mit gesättigter Chlornatriumlösung, welche das Phenol, wie die theerigen Producte zurückliess, aufgenommen, diese Lösung wiederum mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, der Aether bei 45°—48° verdunstet, abermals zur Entfernung etwa in die ätherische Lösung übergegangenen Chlornatriums mit Aether aufgenommen, dieser wiederum verdunstet und die filtrirte wässrige Lösung des krystallinischen Rückstandes mit essigsaurem Blei in ziemlich verdünnter Lösung versetzt. Das Brenzcatechin fiel hierdurch in Form eines dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlages als Brenzcatechinblei, $C_6 H_4 O_2 Pb$, nieder, welches rasch abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und, bei 100° im gewogenen Filter getrocknet, gewogen wurde.

In der abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach dem Fällen des Bleies mit schwefelsaurem Natron und Abfiltriren des

---

[1]) Alle diese Vorsichtsmaassregeln waren nothwendig, da das Brenzcatechin schon bei 50°—60° merklich verdunstet.

schwefelsauren Bleies durch Ausschütteln der (essigsauren) Flüssigkeit mit Aether nach Resorcin gesucht, aber nichts gefunden.

I. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali auf die Phenolorthosulfonsäure.

25. Versuch. 14,0 Grm. Kalisalz wurden mit 22,1 Grm. Kali (6 Mol.) bis auf 220° erhitzt. Von hier stieg die Temperatur, wie auch bei den meisten folgenden Versuchen, wo dieser Wärmegrad erreicht wurde, sehr rasch und konnte nicht mehr genau gemessen werden. Die dunkle schaumige Schmelze enthielt viel Phenol und ergab 0,321 Grm. Brenzcatechinblei, gleich 0,112 Grm. Brenzcatechin, also 1,54 % der berechneten Menge (7,26 Grm.).

26. Versuch (Controlversuch). 5,1 Grm. Kalisalz mit 8,0 Grm. Kali (6 Mol.) ebenso bis ca. 360° erhitzt, ergaben gleichfalls eine dunkle phenolhaltige Schmelze. Die Ausbeute an Brenzcatechinblei betrug 0,097 Grm. = 0,0345 Grm. Brenzcatechin = 1,3 % der berechneten Menge (2,64 Grm.).

27. Versuch. 4,35 Grm. Kalisalz mit 13,7 Grm. Kali (12 Mol.) wurden, wie vorher, bis auf 320° erhitzt und dann die Flamme entfernt. An Brenzcatechinblei erhalten 0,621 Grm. = 0,217 Grm. Brenzcatechin = 9,60 % der berechneten Menge (2,25 Grm.).

28. Versuch. 5,4 Grm. des Kalisalzes wurden mit 32,8 Grm. Kali (24 Mol.) längere Zeit auf 170°—180° erhitzt. Aus der hellviolettblauen Schmelze konnte kein Brenzcatechin gewonnen werden.

29. Versuch. 6,0 Grm. Kalisalz mit 37,9 Grm. Kali (24 Mol.) auf 260° erhitzt, lieferten ebenfalls kein Brenzcatechin.

30. Versuch. 3,8 Grm. Kalisalz mit 24,0 Grm. Kali (24 Mol.) auf 280° erhitzt, lieferten eine nur durch die Eisenchloridreaction nachweisbare Spur Brenzcatechin.

31. Versuch. 5,4 Grm. Kalisalz mit 34,1 Grm. Kali (24 Mol.) auf 290° erhitzt, ergaben eine weisse Schmelze, welche 0,139 Grm. Brenzcatechinblei lieferten = 0,049 Grm. Brenzcatechin = 1,73 % der berechneten Menge (2,80 Grm.).

32. Versuch. 5,7 Grm. Kalisalz mit 36,0 Grm. Kali (24 Mol.) auf 300° erhitzt, ergaben eine hellbraune Schmelze, aus welcher gewonnen wurden 0,216 Grm. Brenzcatechinblei = 0,079 Grm. Brenzcatechin = 2,69 % der berechn. Menge (2,96 Grm.).

33. Versuch. 29,0 Grm. Kali (24 Mol.) wurden mit 4,6 Grm. Kalisalz auf 305° erhitzt. Die gelbe Schmelze ergab 0,394 Grm. Brenzcatechinblei = 0,148 Grm. Brenzcatechin = 6,20 % der berechn. Menge (2,39 Grm.).

Zu Versuch 31—33 ist zu bemerken, dass hier durch Bildung einer in geringen Mengen auftretenden Substanz, die in Wasser löslich war und durch essigsaures Blei eine orangerothe Färbung annahm, das niederfallende Brenzcatechinblei etwas verunreinigt wurde, so dass es eine gelbliche Farbe annahm. Die erwähnte Substanz blieb übrigens in Lösung und schien nur mechanisch dem Brenzcatechinblei anzuhaften. Wegen der geringen Menge der Niederschläge wurde von einer quantitativen Bestimmung der verunreinigenden Substanz, sowie vorläufig von einer näheren Untersuchung derselben abgesehen. Es sei hier nur bemerkt, dass durch Erhitzen über 305° die Substanz augenscheinlich zerstört wurde, da alsdann die Niederschläge von Brenzcatechinblei wieder rein weiss waren.

34. Versuch. 3,95 Grm. Kalisalz wurden mit 24,96 Grm. Kali (24 Mol.) auf 310° erhitzt. Die gelbe Schmelze ergab 0,479 Grm. Brenzcatechinblei = 0,163 Grm. Brenzcatechin = 8,19 % der berechn. Menge (2,04 Grm.).

35. Versuch. 4,5 Grm. Kalisalz wurden mit 28,4 Grm. Kali (24 Mol.) zum Schmelzen erhitzt und dann etwa fünf Minuten lang unter Vermeidung von Ueberhitzung bei möglichst niederer Temperatur im Schmelzen erhalten. Zwischen 310° und 320° wurde die Flamme entfernt und hinfort nur soviel Hitze gegeben, dass die gelbe Schmelze bei 320° bis 330° eben flüssig blieb und nicht breiig wurde. Es wurden 0,53 Grm. sehr weisses und schon ohne Reinigung durch Chlornatrium fällbares Brenzcatechinblei erhalten = 0,183 Grm. Brenzcatechin = 7,84 % der berechneten Menge (4,67 Grm.).

36. Versuch. 4,65 Grm. Kalisalz wurden mit 29,4 Grm. Kali (24 Mol.) auf ca. 360° erhitzt (die Flamme wurde. in Folge des raschen Steigens des Quecksilbers, bei 320° bis 330° entfernt). Die braune Schmelze enthielt wenig Phenol und ergab 1,39 Grm. Brenzcatechinblei = 0,485 Grm. Brenzcatechin = 20,14 % der berechn. Menge (2,41 Grm.).

37. Versuch. 5,65 Grm. Kalisalz wurden mit 35,7 Grm. Kali (24 Mol.), wie im vorigen Versuche, doch einige Minuten länger, erhitzt. Die braune Schmelze enthielt viel Phenol und ergab 1,638 Grm. Brenzcatechinblei = 19,54 % der berechneten Menge (2,93 Grm.).

38. Versuch. 5,05 Grm. Kalisalz wurden mit 31,8 Grm. Kali (24 Mol.) stärker und länger erhitzt, als im vorigen Versuche, jedoch nicht bis zur Kohleausscheidung. Die dunkelbraune Schmelze enthielt viel Phenol und ergab 0,520 Grm. Brenzcatechinblei = 0,363 Grm. Brenzcatechin = 6,93 % der berechneten Menge (5,24 Grm.).

II. Versuchsreihe.

Einwirkung von Natron auf die Phenolorthosulfonsäure.

39. Versuch. 23 Grm. des Natronsalzes wurden mit 6 Mol. Natron (28,7 Grm.), auf 263° erhitzt. Kein Brenzcatechin war gebildet.

40. Versuch. 20 Grm. Natronsalz mit 25 Grm. Natron (6 Mol.) auf 281° erhitzt gaben ebenfalls kein Brenzcatechin.

41. Versuch. 23 Grm. Natronsalz mit 28,7 Grm. Natron (6 Mol.) auf 305° erhitzt gaben 0,097 Grm. Brenzcatechinblei = 0,0304 Grm. Brenzcatechin = 0,235 % der berechneten Menge (12,93 Grm.).

42. Versuch. 17 Grm. Natronsalz wurden mit 21,2 Grm. Natron (6 Mol.) auf 340° erhitzt (nach Entfernung der Flamme stieg das Quecksilber noch). Die braune Schmelze gab 0,109 Grm. Brenzcatechinblei = 0,0381 Grm. Brenzcatechin = 0,399 % der berechneten Menge (9,54 Grm.).

43. Versuch. 9,5 Grm. Natronsalz mit 23,75 Grm. Natron (12 Mol.) auf 330° erhitzt (vergl. 42) gaben 0,853

Grm. Brenzcatechinblei = 0,298 Grm. Brenzcatechin = 5,58 % der berechneten Menge (5,34 Grm.).

44. Versuch. 10,1 Grm. Natronsalz, mit 50,5 Grm. Natron (24 Mol.) auf 320° (vergl. 42) erhitzt, gaben eine helle Schmelze, aus der erhalten wurden: 0,799 Grm. Brenzcatechinblei = 0,275 Grm. Brenzcatechin = 4,82 % der berechneten Menge (5,70 Grm.).

III. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali-Natron auf die Phenolorthosulfonsäure.

45. Versuch. 4,9 Grm. Kalisalz wurden mit 15,48 Grm. Kali (12 Mol.) und 11,07 Grm. Natron (12 Mol) auf 320° erhitzt (vgl. 42). Es wurden erhalten 0,098 Grm. Brenzcatechinblei = 0,0342 Grm. Brenzcatechin = 1,35 % der berechneten Menge (2,53 Grm.).

46. Versuch. 4,2 Grm. Kalisalz mit 6,6 Grm. Kali (6 Mol.) und 4,7 Grm. Natron (6 Mol.) auf 320° erhitzt (vgl. 42) gaben eine helle Schmelze, welche 0,073 Grm. Brenzcatechinblei ergab = 0,025 Grm. Brenzcatechin = 1,19 % der berechneten Menge (2,125 Grm.).

Zusammenstellung obiger Versuche.

I. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle		Temperatur.	Gebildetes Brenzcatechin, % der ber. Menge.	Bemerkungen.
	$C_6H_5SO_3K$	KOH			
25	1	6	320°	1,54	{ die Temp. stieg noch.
26	1	6	320	1,30	
27	1	12	320	9,60	ebenso.
28	1	24	170—180	—	
29	1	"	260	—	
30	1	"	280	—	
31	1	"	290	1,73	
32	1	"	300	2,69	
33	1	"	305	6,02	
34	1	"	310	8,19	
35	1	"	320—330	7,84	wie b. Vers. 25.
36	1	"	"	20,14	desgl.
37	1	"	"	19,54	desgl.
38	1	"	ca. 400	6,93	

II. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle		Temperatur.	Gebildetes Brenzcatechin, % der ber. Menge.	Bemerkungen.
	$C_6H_5SO_3Na$	NaOH			
39	1	6	263°	—	
40	1	6	281	—	
41	1	6	305	0,235	
42	1	6	340	0,399	wie Vers. 25.
43	1	12	330	5,580	do.
44	1	24	320	4,820	do.

III. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle			Temperatur.	Gebildetes Brenzcatechin, % der ber. Menge.	Bemerkungen.
	$C_6H_5SO_3K$	KOH	NaOH			
45	1	6	6	320°	1,19	wie Vers. 25.
46	1	12	12	320	1,35	do.

Aus diesen Zusammenstellungen folgt die Bestätigung der am Schlusse der Versuche über die Benzolsulfonsäure [1]) ausgesprochenen Ergebnisse, dass nämlich auch hier die intensivste Einwirkung bei ausschliesslicher Anwendung von Kali stattfindet, und dass die Menge des gebildeten Brenzcatechins wächst mit der Temperatur und mit der Quantität des angewendeten Kalis; dass aber zu starkes und anhaltendes Erhitzen die Einwirkung auf Kosten der Brenzcatechinbildung und zu Gunsten der Entstehung von Phenol modificirt. Für eine etwaige Gewinnung des Brenzcatechins im Grossen aus der Phenolorthosulfonsäure würde die jedenfalls über 360° liegende Temperatur der günstigsten Einwirkung noch zu erforschen sein, wenn man es nicht vorzöge, durch andauerndes Erhitzen bei niederer Temperatur dasselbe zu erreichen.

Natron wirkt wieder auffallend weniger energisch; das Ergebniss der gleichzeitigen Anwendung von Kali und Natron bleibt hinter der zu erwartenden mittleren Ausbeute zurück.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 402.

Einwirkung schmelzender Alkalien auf die Phenolparasulfonsäure.

Nach Kekulé[1]) bildet sich aus der Phenolparasulfonsäure unter Einwirkung von schmelzendem Kali Resorcin, welches dieser Forscher zwar nicht in zur Analyse, doch aber zur Feststellung der Eigenschaften genügender Menge erhalten hat. Linke[2]) studirte diese Reaction ebenfalls, konnte jedoch kein Resorcin nachweisen, erhielt dagegen bei hoher Temperatur, neben Phenol, Diphenol $C_6H_4OHOHC_6H_4$ vom Schmelzpunkt 156°—158°. Barth und Sennhofer[3]) fanden, dass das paraphenolsulfonsaure Kali erst über 320° vom Kali angegriffen werde. Ich selbst habe ebenfalls weder Resorcin, noch, wie doch eigentlich zu erwarten stand, Hydrochinon erhalten und führe meine Versuche, welche ganz die Angaben Linke's, Barth und Sennhofer's bestätigen, hier nur auf, so weit sie bei niederer Temperatur, als zur Entstehung des Diphenols nothwendig ist, angestellt wurden in der Absicht, die Bildung oder Abwesenheit etwaiger Zwischenproducte zu constatiren.

Die vollkommen reinen Salze wurden im wasserfreien Zustande angewandt. Die erhaltenen Schmelzen, nach der Zersetzung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, wurden mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, bei einigen Versuchen auch noch mit anderen Lösungsmitteln extrahirt. Der trockne Rückstand der Auszüge, abermals mit Aether aufgenommen, wurde wiederum verdunstet.

I. Reihe.

Einwirkung schmelzenden Kalis auf die Paraphenolsulfonsäure.

47. Versuch. 20,0 Grm. Kalisalz wurden mit 127 Grm. Kali (24 Mol.) längere Zeit auf 170°—180° erhitzt, und die

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 197, 641.
[2]) Dies. Journ. [2] 8, 43.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 973.

Lösung der Schmelze unter Vermeidung von Wärme mit HCl zersetzt. Es entwichen keine nachweisbaren Spuren von schwefliger Säure. Im ätherischen Auszuge war weder Resorcin, noch Hydrochinon nachzuweisen.

48. und 49. Versuch. Dies waren Controlversuche, die zu demselben Resultat führten.

50. Versuch. 20,0 Grm. Kalisalz mit 127 Grm. Kali (24 Mol.) auf 215° erhitzt, ergaben ebenfalls keine durch den Geruch nachweisbare Spuren von schwefliger Säure. Der ätherische Auszug hinterliess einen kaum bemerkbaren Rückstand.

51. Versuch. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als die Temperatur auf 255° gesteigert wurde.

52. Versuch. Auch bei 300° konnte keine irgendwie bemerkenswerthe Menge irgend einer Substanz extrahirt werden.

53. Versuch. 20,0 Grm. Kalisalz mit 129 Grm. Kali (24 Mol.) über eine Stunde bei mehr als 360° unter Vermeidung von Ueberhitzung, so dass die Schmelze stets hellgelb blieb, geschmolzen, gab einen äusserst spärlichen Rückstand im Aetherauszuge, der aus Phenol und in Wasser unlöslichem Diphenol bestand, aber kein Hydrochinon und Resorcin enthielt. Ebenso konnte durch successives Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Chloroform, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff kein weiteres Product ausgezogen werden.

54. Versuch. Dreistündige Einwirkung von 129 Grm. Kali (24 Mol.) auf 20 Grm. Kalisalz hatte die feste Bindung des Sulfoxyls so wenig gelockert, dass nur Spuren SO_2 nachzuweisen waren. Aether eben so wenig, wie die unter Vers. 53 erwähnten Lösungsmittel, konnten, ausser einem kaum bemerkbaren schmierigen Rückstand, der nicht einmal auf Eisenchlorid reagirte, etwas ausziehen.

II. Versuchsreihe.

Einwirkung von Natron auf die Paraphenolsulfonsäure.

55. Versuch. Die Einwirkung von 24 Mol. Natron auf 1 Mol. Natronsalz unter denselben Bedingungen, wie in Vers. 53, unterschied sich von jener des Kalis nur durch hellere Farbe der Schmelze. Hydrochinon oder Resorcin wurden auch hier nicht gebildet, und ausser sehr wenig Phenol und Diphenol konnte ich mit Aether, Benzol etc. nichts ausziehen.

56. Versuch. 20,0 Grm. Natronsalz mit 98,0 Grm. Natron (24 Mol.) sechs Stunden auf 180°—190° erhitzt ergaben nicht eine Spur schwefliger Säure.

Es scheint somit festzustehen, dass ein Dihydroxylderivat des Benzols sich auf diese Weise aus der Paraphenolsulfonsäure nicht bildet, und dass die einzigen Producte erst bei hoher, der Verkohlung nahe liegender Temperatur entstehen, nämlich Phenol, Diphenol nebst anderen in geringer Menge auftretenden Oxydationsproducten, schweflige Säure und vermuthlich Schwefelsäure nach den Gleichungen:

$$2\,C_6H_4OHSO_3K + 2\,KOH = C_6H_4OH^{-}OH\,C_6H_4 + K_2SO_4 + H_2 \text{ und}$$
$$C_6H_4OHSO_3K + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_4.$$

Die Verschiedenheit im Verhalten des Kalis und Natrons, deren auch Linke gedenkt und die er dahin präcisirt, dass er dem Natron eine ruhigere, leichter zu regulirende Einwirkung zuschreibt, konnte hier wegen der Untauglichkeit des Diphenols zur quantitativen Bestimmung nicht nachgewiesen werden. Nur ist auch hier zu bemerken, dass die Natronschmelzen durchgängig heller waren.

Einwirkung schmelzender Alkalien auf die Benzoldisulfonsäure (resp. die Metaphenolsulfonsäure).

Diese Einwirkung ist bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. So erhielten Nölting[1]) und V. Meyer[2])

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1110.
[2]) Lieb. Jahresber. 1874, S. 677.

Resorcin aus benzoldisulfonsaurem Natron. Nach einer anderen Angabe[1]) entstehen 90—95 % des Resorcins durch Schmelzen mit Alkali. Garrik bekam[2]) durch 2—3stündiges Erhitzen bei 230° mit Kali nahezu die berechnete Ausbeute. Barth und Sennhofer[3]) endlich wiesen nach, dass beim Schmelzen der Metaphenolsulfonsäure mit Kali bei 250° 70—80 % der berechneten Menge Resorcin sich bilden, und zwar frei von Brenzcatechin und Hydrochinon.

Das erste Product der Einwirkung ist bekanntlich die von Barth und Sennhofer entdeckte Metaphenolsulfonsäure[4]),

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + KOH = C_6H_4OHSO_3K + K_2SO_3,$$

und zwar setzen sich sowohl die Benzolpara-, wie die Benzolmetadisulfonsäure in dieser Weise um.[4]) Es war daher nicht nöthig, beide Säuren zu trennen, zumal da nach Angabe jener Chemiker[5]) fast ausschliesslich, nur durch geringe Mengen der isomeren Verbindungen verunreinigt, die Metasäure entsteht, wenn man die Benzolmonosulfonsäure mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure in einer aufrecht stehenden Retorte bis zur Bildung weisser Dämpfe erhitzt.

Die in den folgenden Versuchen angewandten Salze der Benzoldisulfonsäure wurden nach diesen Angaben dargestellt und durch mehrmalige Krystallisation von der Metaverbindung möglichst vollständig befreit. Die bei 130°—140° getrockneten Salze wurden analysirt, und gaben

0,635 Grm. benzoldisulfonsaures Natron 0,313 Grm. Na_2SO_4, ber. 0,318 Grm., also 98,00 % reines Salz.

1,055 Grm. benzoldisulfonsaures Kali gaben 0,578 Grm. K_2SO_4 = 98,97 % reines Salz. Beide Salze waren frei von Chloralkalien.

Das für die Versuche verwendete Kali und Natron besass dieselbe Zusammensetzung, wie unter den Versuchen über die Phenolorthosulfonsäure angegeben ist.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **174**, 235. Lieb. Jahresber. 1874, S. 676.

2) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 549.

3) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 972.

4) Das. S. 969.

5) Das. **8**, 754 u. 1477.

In der Art der Ausführung nun weichen die folgenden Versuche etwas von den früheren ab. Es war nämlich meine Absicht, vermittelst derselben zugleich zu untersucheu, ob bei längerer Schmelzdauer die Einwirkung des Kali, wie des Natron sich mehr ausgleichen würden. Deshalb wurden die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Schmelztemperaturen gewöhnlich 20 Minuten lang unter beständigem sorgfältigen Agitiren eingehalten, bei einigen Versuchen noch länger.

Die bei den Versuchen 57 und 63 entstandene Phenolmetasulfonsäure wurde derart abgeschieden, dass die Schmelze gelöst, mit der berechneten Menge Säure zersetzt und nun ohne weiteres Kochen genau neutralisirt wurde. Aus der durch Krystallisation von K_2SO_4 resp. Na_2SO_4 möglichst befreiten getrockneten Salzmasse wurden im Drechsel'schen Extractionsapparat mit Alkohol die gebildeten Salze ausgezogen und durch mehrfaches Behandeln mit Alkohol in dem gleichen Apparat gereinigt.

Das bei den übrigen Versuchen entstandene Resorcin wurde aus der angesäuerten, nicht gekochten, also noch den grössten Theil der schwefligen Säure. enthaltenden Schmelze mit Aether extrahirt, dieser verjagt, der Rückstand mit ganz concentrirter Chlornatriumlösung aufgenommen und nun nach den am Schluss der Versuche angeführten quantitativen Methoden in der Chlornatriumlösung direct das Resorcin bestimmt.

I. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali auf die Benzoldisulfonsäure.

57. Versuch. 72,0 Grm. Kalisalz wurden mit 255 Grm. Kali (20 Mol.) drei Stunden auf 170° — 180° erhitzt unter Zusatz von so viel Wasser, dass die Schmelze breiig blieb. Die mit absolutem Alkohol, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirte wasserfreie Salzmasse wurde analysirt.

1,3655 Grm. gaben 0,5840 Grm. K_2SO_4 = 42,76 %
1,1690 „ „ 0,5015 „ „ = 42,86 „

100 Theile entsprechen somit 42,82 Theilen K_2SO_4.

Ferner ergaben

1,5075 Grm. 0,0675 Grm. AgCl,
0,9485 „ 0,0425 „ „

Dies entspricht in 100 Thln. 2,33 Thle. KCl.

Die erhaltene Salzmasse enthielt somit

97,67 % organische Salze und
2,33 „ Chlorkalium.

Nun bildet das metaphenölsulfonsaure Kali 41,06 % K_2SO_4; es sind also, da 2,33 % Chlorkalium 2,72 % schwefelsaures Kali geben müssten, erhalten 42,82 — 2,72, also 40,10 Thle. K_2SO_4, hervorgegangen aus jenen 97,67 Thln. organischer Salze. Dies entspricht aber 41,056 % (berechn. 41,06 %), die Umsetzung ist also vollkommen gewesen.[1])

58. Versuch. 8,45 Grm. Kalisalz mit 9,6 Grm. Kali (6 Mol.) 10 Minuten auf 270°—280° erhitzt, gaben eine rasch fest und trocken werdende Masse, die schliesslich zerfiel und sich dabei bis gegen 295° erhitzte, wobei sie schwärzlich wurde. Die Lösung setzte schwarze, kohlige Producte ab. Angesäuert und mit Aether extrahirt, wie oben angegeben, erforderte sie beim Titriren 17 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,079 Resorcin = 2,69 % der berechneten Menge (2,96 Grm.).

59. Versuch. 6,0 Grm. Kalisalz mit 12,8 Grm. Kali (12 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt ergaben eine rothe[2]), allmählich gelb werdende Schmelze, welche 117,5 Ccm.

---

[1]) Ueber die Möglichkeit, aus der Quantität gebildeten K_2SO_4 resp. Na_2SO_4 die Art der Zusammensetzung der durch die Kali- resp. Natronschmelze erhaltenen Producte, bestehend aus Salzen der unzersetzten Benzoldisulfonsäure und gebildeter Metaphenolsulfonsäure zu berechnen, siehe Weiteres am Schluss dieser Versuche.

[2]) Diese kirschrothe Färbung haben auch Oppenheim und Vogt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 376) durch Schmelzen von monochlorbenzolsulfonsaurem Kali mit (2 Thln.) Kali erhalten. Sie verschwand nach ihnen allmählich. Um möglichst grosse Quantitäten Resorcins zu erhalten, muss man aufhören zu erhitzen, bevor die rothe Färbung ganz verschwunden ist. Ich habe hierzu zu bemerken, dass die Färbung nur in der Kali- resp. Kali-Natronschmelze auftritt, und dass ich sie nie in der reinen Natronschmelze erhielt; dass sie ferner bei 225°

Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte, gleich 0,546 Grm. Resorcin = 25,87 % der berechneten Menge (2,11 Grm.).

60. Versuch. 6,3 Grm. Kalisalz mit 27,4 Grm. Kali (24 Mol.) 20 Minuten auf 225°—235° erhitzt gaben eine rothe Schmelze, welche 127 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte, also 0,530 Grm. Resorcin enthielt = 24 % der berechneten Menge (2,21 Grm.).

61. Versuch. 6,3 Grm. Kalisalz wurden mit 26,9 Grm. Kali (24 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt. Die Lösung erforderte 96 Ccm. Brom vom Titer 0,02032 = 0,446 Grm. Resorcin = 20,09 % der berechn. Menge (2,21 Grm.).

62. Versuch. 15,5 Grm. Kalisalz wurden mit 66,3 Grm. Kali (24 Mol.) 30 Minuten auf 250°—255° erhitzt. Die Lösung erforderte 131,6 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,03944 = 1,18 Grm. Resorcin resp. 211,9 Ccm. Chlorkalklösung vom Titer 0,010255 = 1,12 Grm. Resorcin[1]), also waren im Mittel gebildet 1,15 Grm. Resorcin = 25,94 % der berechn. Menge (4,41 Grm.).

63. Versuch. 6,3 Grm. Kalisalz mit 27,0 Grm. Kali (24 Mol.) 20 Minuten bei 270°—280° erhitzt erforderten 101.9 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,474 Grm. Resorcin = 21,44 % der berechn. Menge (2,21 Grm.).

II. Versuchsreihe.

Einwirkung des Natrons auf die Benzoldisulfonsäure.

64. Versuch. 64,0 Grm. Natronsalz wurden mit 250,0 Grm. Natron (27 Mol.) 2½ Stunden auf 170°—180° erhitzt.

---

aufzutreten beginnt und bei 270° momentan verschwindet, nach längerem Erhitzen auch schon bei niederer Temperatur sich verliert. Der die Färbung verursachende Körper bleibt beim Ausziehen des Aetherverdampfungsrückstandes mit Chlornatriumlösung zurück, er wird von Alkalien tiefroth gelöst. Ich habe bis jetzt davon noch nicht zur Untersuchung genügende Mengen erhalten können, bin aber im Begriff, mir dieselben zu verschaffen.

[1]) Die Lösung jeder Schmelze war getheilt, jede Hälfte besonders ausgeschüttelt etc. und dann die eine mit Brom, die andere mit Chlorkalk titrirt.

Die mit Alkohol ausgezogene und wie oben, Vers. 57, gereinigte Salzmasse wurde analysirt.

1,058 Grm. gaben geglüht etc. 0,4385 Grm. Na_2SO_4 = 41,44 %
0,790 „ „ „ „ 0,3290 „ „ = 41,65 „

Im Mittel 41,55 %

0,785 Grm. gaben auf Zusatz von salpetersaurem Silber 0,042 Grm. AgCl. Also enthielt das Salzgemisch:

2,284 NaCl,
97,716 organisches Salz,

jenes entsprach 2,772 Na_2SO_4, dieses 38,778 Na_2SO_4. Nach der im Anhange angegebenen Formel berechnet sich hieraus, dass das entstandene Salzgemisch bestand aus:

74,20 % metaphenolsulfonsaurem Natron,
25,80 „ benzoldisulfonsaurem Natron.

Die Zersetzung war sonach nicht vollständig gewesen.

65. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 210°—218° erhitzt, gaben eine trockne, feste und deshalb schwer auf constanter Temperatur zu erhaltende Masse, deren Lösung 7,3 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0193 erforderte = 0,032 Grm. Resorcin = 1,57 % der berechneten Mengen (2,03 Grm.).

66. Versuch. 8,45 Grm. Natronsalz mit 6,8 Grm. Natron (6 Mol.) 20 Minuten auf 245°—255° erhitzt, gaben eine teigige, noch gut zu agitirende dunkelgelbe Schmelze, welche erforderte 104,25 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,485 Grm. Resorcin = 14,74 % der berechneten Menge (3,29 Grm.).

67. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz mit 9,12 Grm. Natron (12 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt, gaben eine breiige Schmelze, welche 83,30 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte = 0,387 Grm. Resorcin = 17,34 % der berechneten Menge (2,21 Grm.).

68. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz mit 9,12 Grm. Natron (12 Mol.) 20 Minuten auf 270°—280° erhitzt, gaben eine breiige Schmelze, deren Lösung 100,8 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte = 0,4687 Grm. Resorcin = 21,11 % der berechneten Menge (2,21 Grm.).

69. Versuch. 7,6 Grm. Natronsalz mit 23,5 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 230°—240° erhitzt gaben eine steife Schmelze, welche 44,0 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,03944 erforderte = 0,398 Grm. Resorcin = 13,44 % der berechneten Menge (2,96 Grm.).

70. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 225°—235° erhitzt gaben, wie in Vers. 68, eine schwierig zu agitirende Masse, trotz vorherigen Zusatzes von Wasser, und erforderten 58 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,2697 Grm. Resorcin = 13,28 % der berechneten Menge (2,03 Grm.).

71. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz wurden mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 245°—255° erhitzt. Die Lösung erforderte 82,2 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,382 Grm. Resorcin = 18,81 % der berechneten Menge (2,03 Grm.).

72. Versuch. 5,2 Grm. Natronsalz, mit 16,1 Grm. Natron (24 Mol.) 20 Minuten auf 270°—280° erhitzt, gaben eine Schmelze, deren Lösung 57 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 erforderte = 0,285 Grm. Resorcin = 14,04 % der berechneten Menge (2,03 Grm.).[1]

III. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali-Natron auf die Benzoldisulfonsäure.

73. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz, mit 4,5 Grm. Natron (6 Mol.) und 6,7 Grm. Kali (6 Mol.) 20 Minuten auf 250°—260° erhitzt, wurden trocken und stieg das Thermometer am Ende der Reaction momentan bis 266°. Die Lösung erforderte 98 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,02032 = 0,455 Grm. Resorcin = 20,49 % der berechneten Menge.

---

[1]) Bei dieser Temperatur und mit einem etwas geringeren Natronaufwand wird das Resorcin fabrikmässig aus dem benzoldisulfonsauren Natron durch 9stündige Einwirkung hergestellt (Chem. Centralblatt 1878, S. 830).

74. Versuch. 5,7 Grm. Natronsalz, mit 9,1 Grm. Natron und 13,5 Grm. Kali (je 12 Mol.) 20 Minuten auf 225° bis 235° erhitzt, gaben eine krümelige Schmelze, deren Lösung 80,0 Ccm. Bromwasser erforderte vom Titer 0,02032 = 0,372 Grm. Resorcin = 16,75 % der berechneten Menge (2,22 Grm.).

Zusammenstellung obiger Versuche.

I. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Moleküle $C_6H_4(SO_3K)_2$	Moleküle KOH	Temperatur.	Dauer der Einwirkung.	Gebildetes Resorcin.	Gebildete Metaphenolsulfonsäure.
57	1	20	170—180°	3 St.	—	100 %
58	1	6	270—280	10 M.	2,69 %	—
59	1	12	250—260	20 „	25,87 „	—
60	1	24	225—235	20 „	24,00 „	—
61	1	24	250—260	20 „	20,09 „	—
62	1	24	250—255	30 „	25,94 „	—
63	1	24	270—280	20 „	21,44 „	—

II. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Moleküle $C_6H_4(SO_3Na)_2$	Moleküle NaOH	Temperatur.	Dauer der Einwirkung.	Gebildetes Resorcin.	Gebildete Metaphenolsulfonsäure.
64	1	27	170—180°	2½ St.	—	74,20 %
65	1	24	210—218	20 M.	1,57 %	—
66	1	6	245—255	20 „	14,74 „	—
67	1	12	250—260	20 „	17,34 „	—
68	1	12	270—280	20 „	21,11 „	—
69	1	24	230—240	20 „	13,44 „	—
70	1	24	225—235	20 „	13,28 „	—
71	1	24	245—255	20 „	18,81 „	—
72	1	24	270—280	20 „	14,04 „	—

III. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Moleküle $C_6H_4(SO_3Na)_2$	Moleküle KOH	Moleküle NaOH	Temperatur.	Dauer der Einwirkung.	Gebildetes Resorcin.
73	1	6	6	250—260°	20 M.	20,49 %
74	1	12	12	225—235	20 „	16,75 „

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass Kali zwar auch hier energischer und bei niederer Temperatur wirkt, und dass Natron im Allgemeinen geringere Ausbeuten liefert, dass aber bei längerer Dauer der Schmelzoperation die Verschiedenheiten im Verhalten beider Alkalien weniger merklich werden.

Die Resorcinbildung findet in der Kalischmelze am ausgiebigsten zwischen 235°—270° statt; stärkeres Erhitzen wirkt zerstörend, zumal wenn wenig Kali vorhanden ist, wogegen man mit eben so viel oder noch weniger Natron — wenn man mit absolutem Gewicht und nicht nach Molekülen rechnet — noch keine Zersetzung bemerkt. Bei hohen Temperaturen und länger andauernder Schmelzoperation scheint sowohl für die Kali-, wie für die Natronschmelze ein Alkalizusatz über 12 Moleküle hinaus unnöthig zu sein, wogegen eine geringere Kalimenge ungünstig wirkt.

Aus den Versuchen mit Kali-Natron geht wiederum, wenn auch nicht so deutlich wie früher, hervor, dass der Natronzusatz die Ausbeute herabdrückt.

Ueberblicken wir nunmehr die gesammten Ergebnisse, so können wir daraus mit Bestimmtheit folgende Schlüsse ziehen:

Die Verschiedenheit im Verhalten des Kalis und Natrons manifestirt sich auch in ihrer Einwirkung auf aromatische Sulfonsäuren.

Der dabei stattfindende Austausch des Sulfoxyls, SO_3H, gegen Hydroxyl, OH, geht bei Anwendung von Kali bei niederer Temperatur, mit geringerer Alkalimenge und in kürzerer Zeit vor sich, als bei Anwendung von Natron.

Natron wirkt in einigen Fällen geradezu verzögernd aut die Umsetzung, während es sich in anderen Fällen dem Kali in seiner Wirkung nähert.

Bei länger andauernder Einwirkung verschwinden die specifischen Unterschiede einigermaassen.

Deshalb ist, da auch die Entstehung verunreinigender Beimengungen und secundärer Producte durch die rasche und energische Einwirkung des Kalis begünstigt wird, für manche Fälle die Anwendung von Natron vortheilhafter, weil hier die in langsamerer, aber gleichmässiger Reaction entstehenden Producte jene Verunreinigungen in geringerer Menge enthalten.

Schliesslich aber scheint der Unterschied der beiden Alkalien in ihrer chemischen Wirksamkeit hier, wo es sich um einfache Substitution handelt, weniger hervorzutreten, als da, wo es sich um tiefer greifende Zersetzungen, besonders Oxydationen, oder Auflockerung des Zusammenhanges der Atome (wie bei der Entstehung von Salicylsäure aus Phenol) handelt.

Anhang.

Quantitative Methoden.

I. Bestimmung des Brenzcatechins.

Die Seite 9 erwähnte quantitative Bestimmung des Brenzcatechins schien mir nach vielfachen Versuchen die geeignetste Methode zu sein. Mit Ausnahme dreier Versuche wurde in allen Fällen ein ebenso farbloses Brenzcatechinblei erhalten, wie aus reinem Brenzcatechin. Zwar wird angegeben, dass etwas Brenzcatechinblei in Lösung bleibe; nach meinen Versuchen muss jedoch die Löslichkeit, welche hier durch die frei gewordene Essigsäure bedingt wird, in genügend verdünnten Lösungen nur eine äusserst geringe sein.

Ich löste 0,693 Grm. reines Brenzcatechin zu 100 Ccm. in Wasser auf. Aus je 10 Ccm. mit 0,0693 Grm. Brenzcatechin erhielt ich nach dem Verdünnen mit 60 Ccm. Wasser, Fällen mit mässig concentrirter Bleizuckerlösung und fünf- bis sechsmaligem raschen Auswaschen — jedesmal bei vol-

lem Trichter — am Saugfilter und Trocknen des gewogenen Filters sammt Niederschlag bei 100°—110°:

0,200, 0,200, 0,199, 0,199, 0,199 Grm.

Brenzcatechinblei, entsprechend 0,0698 resp. 0,0695 Grm. Brenzcatechin, während 0,0693 verlangt waren. So schien mir die Methode genügend genau, um ohne Bedenken angewandt werden zu können.

II. Indirecte Bestimmung

der einzelnen Bestandtheile eines Gemisches von benzoldisulfonsaurem mit metaphenolsulfonsaurem Alkali.

Nachdem man das betreffende Salzgemisch nach den Regeln der Analyse in die schwefelsauren Salze verwandelt und geglüht gewogen hat, kann man aus der Menge derselben leicht die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches berechnen, und zwar vermittelst einer Formel, die jener zur indirecten Bestimmung des Kalis und Natrons ähnlich ist.

Es giebt:

$C_6H_4(SO_3K)_2$ 55,440 % $K_2SO_4 = \alpha$,
$C_6H_4(SO_3Na)_2$ 50,354 „ $Na_2SO_4 = \beta$,
$C_6H_4OHSO_3K$ 41,064 „ $K_2SO_4 = \alpha$,
$C_6H_4OHSO_3Na$ 36,250 „ $Na_2SO_4 = \beta$.

Hinterlässt ein Gewichtstheil des einen Salzes α beim Glühen α Gewichtstheil, ein Gewichtstheil β des anderen Salzes β Gewichtstheil und hinterlässt ein Gemenge von beiden, in welchem x % des einen, $100 - x$ % des anderen Salzes enthalten sind, A Gewichtstheile, so ist

$$A = \alpha x + \beta (100 - x)$$

oder

$$x = \frac{A - 100\,x}{\alpha - \beta}.$$

Fügt man in diese Gleichung die eben angegebenen Werthe für α und β ein, so erhalten wir die Gleichungen

$$x = \frac{A - 41,064}{0,14377}$$

für ein Gemisch von benzoldisulfonsaurem und metaphenolsulfonsaurem Kali, und

$$x = \frac{A - 36,250}{0,1410}$$

für die entsprechenden Natronsalze; x bedeutet die Quantität der benzoldisulfonsauren Salze in Procenten.

Methoden zur titrimetrischen Bestimmung des Resorcins.

I. Mit Bromwasser.

Diese Methode ist ganz analog der früher angeführten zur Bestimmung des Phenols. Auch auf Resorcin wirkt Bromwasser momentan ein unter Bildung von Tribromresorcin, welches in Wasser schwer löslich ist[1]):

$$C_6H_4(OH)_2 + 3\,Br_2 = C_6HBr_3(OH)_2 + 3\,HBr.$$

Die Ausführung ist der Phenolbestimmung so ähnlich, dass ich hier auf diese verweisen kann. Nur ist zu bemerken, dass man zweckmässig überschüssig zugesetztes Brom hier mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron bestimmt, da das Ende der Reaction hier kaum durch das Auge zu bemerken ist, theils in Folge der immerhin merklichen Löslichkeit des Tribromresorcins in Wasser, theils weil man bei den stets etwas gefärbten Lösungen nicht ganz reinen Resorcins eine gelbliche Farbe des überschüssigen Broms nicht deutlich bemerken kann.

Ferner ist vorzuziehen, das durch überschüssiges Brom aus dem Jodkalium abgeschiedene Jod erst ohne Zusatz von Stärkekleister zurückzutitriren und nun erst der entfärbten Flüssigkeit von dem letzteren zuzusetzen, worauf mit Jodkalium der Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons zu bestimmen ist. Die gebildete Jodstärke haftet nämlich dem niederfallenden Tribromresorcin ungemein fest an und kann nur langsam durch unterschwefligsaures Natron zersetzt werden, so dass die Operation dadurch verzögert wird.

---

[1]) Lieb. Jahresber. 1864, S. 553. Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1177.

Um die Genauigkeit der Methode zu constatiren, wurden

I. 0,404 Grm. reines, destillirtes, aus siedendem Benzol zwei Mal umkrystallisirtes und vollkommen trocknes Resorcin zu 50 Ccm. gelöst.

10 Ccm. dieser Lösung erforderten

8,10
8,05
8,03,

also im Durchschnitt 8,06 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441; dem entsprachen nach Gleichung $\frac{8,06 \,.\, 0,0441 \,.\, 110}{480}$ 0,081 Grm. Resorcin, während 0,0808 berechnet war.

II. 0,526 Grm. Resorcin wurden auf 100 Ccm. gelöst; 10 Ccm. der Lösung erforderten 5,05, 5,05, 5,0 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441, also Resorcin gefunden 0,051, berechnet 0,0526 Grm.

Ferner wurden, um den Einfluss der das unreine Resorcin begleitenden Substanzen kennen zu lernen,

III. ungereinigtes Resorcin (Fabrikproduct) von braunem Ansehen, mit Chloroform gewaschen, getrocknet und 0,4515 Grm. davon in concentrirter Chlornatriumlösung zu 100 Ccm. gelöst; 10 Ccm. hiervon gebrauchten

4,30
4,30
4,40,

im Durchschnitt 4,33 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441; also enthielten 0,4515 Grm. jenes Resorcins 0,4393 Grm. reinen Productes oder 97,30 %.

IV. 0,6305 Grm. desselben Resorcins, gleichfalls mit Chloroform gewaschen und ganz trocken, wurden direct zu 100 Ccm. in Wasser gelöst. 10 Ccm. dieser Lösung erforderten

6,1
6,1
6,1

Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0441; 0,6305 Grm. unreinen Productes enthielten somit 0,616 Grm. reines Resorcin gleieh 97,70 % oder (cfr. III) 0,4515 Grm. = 0,4411 Grm. reiner Substanz.

Die Reinigung mit Chlornatrium war somit unnöthig gewesen und es können die Rohproducte, sobald sie frei von Phenol und trocken sind, direct titrirt werden. Denn hätten die dem braunen Fabrikproduct anhaftenden Verunreinigungen merklich auf das zugefügte Bromwasser eingewirkt, so würde der Verbrauch an letzterem im IV. Versuche ein grösserer gewesen sein. In Versuch III aber erforderten

	0,4515 Grm.	43,3 Ccm.,
in IV:	0,6305 „	61,0 „
somit	0,4515 „	43,6 „

Dieser Mehrverbrauch beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung kaum.

Es geht aus den Versuchen III und IV ferner hervor, dass die Gegenwart von Chlornatrium die Einwirkung von Bromwasser in keiner Weise hindert, nur müssen, wie auch bei Abwesenheit desselben, die zu titrirenden Lösungen sehr verdünnt sein.

II. Mit Chlorkalklösung.

Da die eben besprochene Methode, besonders wenn man längere Zeit danach zu arbeiten hat, den Uebelstand hat, dass sie die Respirationsorgane sehr belästigt, so suchte ich nach einer anderen Methode der Resorcinbestimmung. Ich glaubte hierzu die bekannte Reaction auf Chlorkalk (violette Färbung) benutzen zu können, erhielt jedoch auf Zusatz von titrirter Chlorkalklösung zu bestimmten Mengen Resorcins und Rücktitrirung des überschüssigen Chlorkalks so ungenaue Resultate, dass ich davon absehen musste. Da ich vermuthete, dass der überschüssig zugesetzte Chlorkalk wieder zersetzend auf eine schon entstandene Chlorverbindung wirken möchte, so fügte ich nicht, wie vorher, nach beendigter Reaction Jodkalium hinzu, um das durch die hinzuzufügende Salzsäure frei werdende Chlor zu binden, sondern schon vor Zusatz des Chlorkalkes, und zwar unter gleichzeitiger Gegenwart freien Alkalis.

Die Operation ist somit folgende: Man löst das Resorcin unter Zusatz von etwas überschüssigem Alkali in ziemlich viel Wasser, fügt dann Jodkalium im Ueberschuss hinzu, d. h. mehr, als die nun hinzuzufügende Chlorkalklösung zersetzen würde. Durch Zusatz des letzteren färbt sich die Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Kalkhydrat, gelb bis braun (bei Mangel an freiem Alkali). Sobald überschüssiges Chlor vorhanden ist, fügt man vorsichtig unter Rühren Salzsäure hinzu, bis der ausgeschiedene Kalk wieder gelöst ist. Hat man hierbei möglichst alle Erwärmung vermieden durch

richtige Abmessung des Alkalizusatzes und gehörige Verdünnung, so erhält man eine weisse, flockige, voluminöse Fällung von Trijodresorcin, $C_6HJ_3(OH)_2$.

Ich habe hiervon eine grössere Quantität dargestellt indem ich auf 1 Mol. Resorcin 7—8 Mol. Jodkalium anwandte, die Lösung alkalisch machte, stark verdünnte, die berechnete Menge Chlorkalklösung hinzufliessen liess und nun vorsichtig mit Salzsäure zersetzte. Das Trijodresorcin fiel sofort rein weiss nieder. Es wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, sowie schliesslich durch Ausfällen mit Wasser aus concentrirter alkoholischer Lösung gereinigt, und der sehr schwach gefärbte Körper, bei 120°—130° und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet, analysirt, indem nach der Carius'schen Methode das Jod darin bestimmt wurde.

0,166 Grm. gaben 0,2375 Grm. AgJ = 77,29 %.
0,258 „ „ 0,3690 „ „ = 77,13 „ berechn. 78,07 %.

Die Differenz von 0,7 % ist wohl der nicht absoluten Unlöslichkeit des Jodsilbers in salpetersaures Silber haltenden salpetersauren Flüssigkeiten zuzuschreiben.

Der Schmelzpunkt war 145°; das sehr locker gebundene Jod wurde durch rothe rauchende Salpetersäure sofort abgeschieden. Concentrirte Alkalien wirken zersetzend, aus verdünnten fällt es nach Zusatz von Säuren unverändert wieder aus und kann so gereinigt werden. Aus concentrirten Alkalien wird es durch Säuren in derselben Form — als schwerer rosenrother Niederschlag — abgeschieden, wie es Michael und Norton[1]) durch Einwirkung von Chlorjod auf wässrige Resorcinlösung erhielten, und wie es entsteht, wenn man bei seiner Darstellung mit concentrirten oder nicht genügend alkalischen Lösungen arbeitet.

Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen überein, die ihm Michael und Norton zuschreiben.

Der Process der Jodübertragung scheint nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1752.

$$6\,CaO(Cl_2) + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 12\,HCl = 6\,HJ + 6\,CaCl_2 + 12\,KCl + 2\,C_6HJ_3(OH)_2 + 6\,H_2O.$$

So würde die Reaction erfolgen bei Anwendung neutralen Chlorkalkes. Da die Lösung desselben sich aber am Licht nach einiger Zeit unter Bildung von Sauerstoff und chloriger Säure partiell zersetzt[1]), so wird bei Anwendung solchen Chlorkalks ein schwer zu reinigendes, schmutzig rosenrothes Trijodresorcin erhalten. Die Gleichung könnte in einem solchen Falle etwa diese Form annehmen:

$$5\,CaOCl_2 + 2\,HClO_2 + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH) + 12\,HCl = 5\,CaCl_2 + 12\,KCl + 2\,C_6HJ_3(OH)_2 + 6\,H_2O + 2\,HCl + 6\,HJ + O_3.$$

Der dabei entstehende Sauerstoff im status nascens wirkt vermuthlich oxydirend auf das Resorcin, und dem Oxydationsproduct lagert sich das zugleich frei gewordene Jod bei.

Dass dem durch Anwendung partiell zersetzten Chlorkalkes dargestellten Trijodresorcin resp. dem beigemischten Oxydationsproduct Jod locker anhängt, geht daraus hervor, dass dasselbe bei 100° schon Jod verliert; durch unterschwefligsaures Natron ist jedoch dies angelagerte Jod nicht vollständig zu entfernen.

Auf die beschriebene Reaction, welche ich noch weiter zu studiren gedenke, habe ich nun eine Methode der titrimetrischen Resorcinbestimmung basirt. Man hat zu derselben eine frisch bereitete Lösung von trocknem Chlorkalk nöthig; ist dieselbe bereits älter und enthält in Folge dessen freie Säure, so setzt man der Resorcinlösung etwas Alkali zu, oder macht die Chlorkalklösung alkalisch und filtrirt. Den Gehalt der letzteren an wirksamem Chlor bestimmt man auf die übliche Weise mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Man lässt nun zu der mit der genügenden Menge KJ und Alkali versetzten, sehr verdünnten Resorcinlösung Chlorkalk im geringen Ueberschuss fliessen; dann fügt man vorsichtig verdünnte Salzsäure hinzu, und lässt nun rasch unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung dazu-

---

[1]) Kerl und Stohmann, techn. Chemie Bd. 2, 77.

laufen. Mit Jodjodkalium wird der Ueberschuss des letzteren nach Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt. Aus der klaren Flüssigkeit setzt sich ein rosarother bis weisser flockiger Niederschlag von Trijodresorcin ab. — Sämmtliche Lösungen müssen stark verdünnt sein.

Im Folgenden theile ich einige Belege mit. Die Chlorkalklösung enthielt im Ccm. 0,010255 wirksames Chlor.

I. Es wurden 0,289 Grm. reines Resorcin in 100 Ccm. Wasser gelöst; 10 Ccm. hiervon erforderten

5,57 Ccm. Chlorkalklösung
5,60 „ „

Da nach obiger Gleichung auf 1 Molekül Resorcin 6 Atome Chlor in Wirkung treten, so entspricht die in 5,58 Ccm. Chlorkalklösung enthaltene Menge Chlor von 0,057243 Grm. $= \frac{0,057243 \,.\, 110}{6 \,.\, 35,5} = 0,0295$ Grm. Resorcin, während 0,0289 Grm. berechnet waren.

II. 0,220 Grm. Resorcin auf 100 Ccm. gelöst, erforderten für je 10 Ccm.

3,87 Ccm.
3,90 „
4,00 „
4,00 „
4,10 „
3,90 „
23,77 Ccm.,

im Durchschnitt 3,96 Ccm. Chlorlösung von obigem Titer = 0,0217 Grm. Resorcin, berechnet 0,022 Grm.

III. 1,664 Grm. Resorcin wurden auf 100 Ccm. gelöst. Hiervon erforderten

5 Ccm.	13,1 Ccm.	Chlorwasser,
5 „	13,3 „	„
5 „	13,0 „	„
7 „	18,5 „	„

im Durchschnitt 5 Ccm. 13,15 Ccm. Chlorkalklösung vom Titer 0,01215 Grm. Cl. Diese entsprechen 0,08251 Grm. Resorcin, berechnet 0,0832 Grm.

Man sieht, wie bei Anwendung grösserer Quantitäten Resorcin die Genauigkeit der Bestimmung wächst.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Entschwefelung von Rhodanguanidin;

von

Dr. **Siegmund Byk.**

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, durch Entschwefelung von Rhodanguanidin ein Cyanguanidin zu gewinnen.

Reines Cyanguanidin oder eine Verbindung desselben ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Eben so wenig sind substituirte Cyanguanidine bekannt.

Die gewöhnlich unter dem Namen von Cyanguanidinen angeführten Körper sind keine eigentlichen Cyanguanidine, d. h. kein Guanidin, in welchem ein Wasserstoffatom durch ein Atom Cyan ersetzt ist, man versteht hierunter vielmehr Körper, welche durch Anlagerung von zwei Cyanatomen an das Guanidin entstanden sind. Solcher Verbindungen sind mehrere dargestellt worden.

A. W. Hofmann[1]) fand im Jahre 1845, dass eine alkoholische Lösung von Diphenylguanidin reichliche Mengen von Cyangas absorbirt. Aus der Lösung scheiden sich gelbliche Krystalle aus, welche die Zusammensetzung eines Dicyandiphenylguanidins: $CN_3H_3(C_6H_5)_2 . 2\,CN$ haben.

Im Verlaufe einer späteren Untersuchung beobachtete derselbe[2]), dass sich beim Einleiten von Cyangas in Anilin neben Cyananilin eine röthliche krystallinische Masse abschied, die umkrystallisirt morgenrothe, violett schillernde Prismen von der Zusammensetzung $C_{21}H_{17}N_5$ darstellte, was einem Dicyantriphenylguanidin: $CN_3H_2(C_6H_5)_3 . 2\,CN$ gleichkommt. Eine isomere Verbindung stellte er durch directe Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Triphenylguanidinlösung dar.[3]) Letzteren Körper erhielt auch Land-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **67**, 159.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 763.
[3]) Das. **3**, 764.

grebe[1]) durch Vermischen einer Lösung von Dicyandiphenylguanidin mit salzsaurem Anilin, welcher Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$\underbrace{CN_3H_3(C_6H_5)_2 \,.\, 2\,CN}_{\text{Dicyandiphenylguanidin}} + C_6H_5NH_2 \,.\, HCl$$
$$= \underbrace{CN_3H_2(C_6H_5)_3 \,.\, 2\,CN}_{\text{Dicyantriphenylguanidin.}} + NH_4Cl.$$

Derselbe[2]) liess Cyangas von einer abgekühlten, ätherischen Lösung von Ditolylguanidin absorbiren und bekam auf diese Weise Dicyanditolylguanidin: $CN_3H_3(C_7H_7)_2 \,.\, 2CN$.

Ein Cyanguanidin von der Zusammensetzung $CN_3H_5 \,.\, 2CN$ ist nicht bekannt und macht Hofmann[3]) darauf aufmerksam, dass eine Umlagerung von Cyan nur dann stattfindet, wenn Anilin resp. dessen Homologen in der Verbindung enthalten sind, in der sie dann ebenso auf das Cyan wirken, wie im freien Zustande.

Ebenso wenig, wie die wahren Cyansubstitutionsderivate, scheinen die cyanwasserstoffsauren und cyansauren Verbindungen des Guanidins zu existiren. Delitsch[4]) hoffte durch die Darstellung von cyansaurem Guanidin den Guanidinharnstoff zu gewinnen, allein bislang ist nichts hierüber veröffentlicht worden, und darf man wohl annehmen, dass auch die Darstellung von cyansaurem Guanidin auf Schwierigkeiten stösst.

Da ein Cyanguanidin bislang nicht bekannt ist, so schien es mir doppelt wünschenswerth, die Darstellung eines solchen zu versuchen. Ich ging hierbei, wie ich bereits Eingangs erwähnte, von der so leicht in grösseren Mengen darstellbaren Rhodanwasserstoffverbindung des Guanidins aus.

Gelingt es, das Schwefelatom im Rhodanguanidin durch ein Metalloxyd zu eliminiren, so kann ein Cyanguanidin sich nach folgendem Vorgang bilden:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1587.
[2]) Das. **10**, 1593.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **67**, 159.
[4]) Dies. Journ. [2] **9**, 6.

$$\underbrace{CNSH.CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin}} + MO = \underbrace{C_2N_4H_4}_{\text{Cyanguanidin.}} + MS + H_2O.$$

Es lag diesen Versuchen eine Betrachtung Volhard's[1]) zu Grunde, welcher gelegentlich einer Untersuchung über das Melam darlegt, dass direct aus dem Rhodanguanidin durch Austritt von Schwefelwasserstoff ein Körper von der Zusammensetzung des Dicyandiamids: $C_2N_4H_4$ entstehen könne, der sich dann weiter in Melamin $C_3N_6H_6$ umlagere.

Meine Versuche haben sämmtlich ein negatives Resultat ergeben. Weder in alkoholischer, noch in wässriger Lösung, noch mit schmelzendem Rhodanguanidin gelang es mir, eine Entschwefelung im angestrebten Sinne zu erzielen. Ich stiess hierbei indess auf eine Menge von Erscheinungen, die für die Kenntniss der Guanidin- und Melaminverbindungen nicht ohne Interesse sind, und die ich hier ausführlicher darlegen werde.

I.

Verhalten des Rhodanguanidins in Lösung.

a. Alkoholische Lösung.

Gelbes Quecksilberoxyd wirkt auf eine alkoholische Rhodanguanidinlösung fast gar nicht entschwefelnd ein.

Bei einem Versuche wurden 20 Grm. Rhodanguanidin in starkem Alkohol gelöst und mit 40 Grm. Quecksilberoxyd am aufsteigenden Kühler erhitzt. Partiell trat die Bildung von Schwefelquecksilber ein, es entwich Ammoniak und der Inhalt des Kolbens roch stark nach Blausäure. Nach eintägigem Erhitzen wurde der Rückstand vom Quecksilberoxyd getrennt und auf dem Wasserbade eingeengt. Es schossen Krystalle an, die sich durch ihr Aussehen, sowie durch ihre Analyse, als nahezu reines Rhodanguanidin erwiesen:

---

1) Dies. Journ. [2] 9, 28.

0,096 Grm. Substanz lieferten 39,5 Ccm. N-Gas bei 10° und 742 Mm. Barom., entsprechend 0,0461709 N-Gas = 48,09 % N.

Rhodanguanidin enthält in 100 Theilen 47,45 % N.

Bleioxyd verhält sich ähnlich wie Quecksilberoxyd, nur dass die Einwirkung schwächer ist, weniger Ammoniak entweicht und keine Blausäure sich durch den Geruch bemerkbar macht.

Dieselben negativen Resultate erhielt ich auch beim Erhitzen der alkoholischen Rhodanguanidinlösung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd im geschlossenen Rohre. Eine Entschwefelung tritt nicht ein, nur wird stets ein Theil des Guanidins in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt.

b. Wässrige Lösung.

Etwa 30 Grm. Rhodanguanidin wurden in wenig Wasser gelöst und bei einer Temperatur von etwa 70° mit gelbem Quecksilberoxyd in kleinen Antheilen unter stetem Umrühren gemischt. Die erste Menge färbte sich rasch dunkel, die nächsten Portionen weniger schnell. In kochender Lösung wurde der Niederschlag heller und nahm eine graugrüne Färbung an, während Ammoniak fortging. Als das ganze zur Entschwefelung nöthige Quecksilberoxyd hinzugefügt war, wurde der Niederschlag ausgewaschen und das klare Filtrat eingedampft. Es blieben neben wenig Rhodanguanidin Spuren von Rhodanquecksilber zurück.

Der Niederschlag liess unter dem Vergrösserungsglase leicht erkennen, dass er aus einem dunklen, grauschwarzen Körper und viel überschüssigem Quecksilberoxyd bestand.

Um diesen Ueberschuss zu vermeiden, stellte ich einen Versuch in der Weise an, dass ich nur die Hälfte des zum Entschwefeln nöthigen Quecksilberoxyds hinzufügte und die Rhodanguanidinlösung minder concentrirt anwandte. Auch hier entwickelte sich, wie bei dem ersten Versuche, ziemlich viel Ammoniak, und ich erhielt ein dunkel grauschwarzes, schweres Pulver, das sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel löste.

Einerseits nun, um festzustellen, ob der Niederschlag Schwefelquecksilber enthalte, andererseits, um ihm etwa

überschüssiges Quecksilberoxyd zu entziehen. wurde er mit verdünnten Säuren behandelt, zunächst mit Essigsäure. Der Niederschlag löste sich bis auf Spuren in der kochenden Säure und beim Erkalten gestand die Lösung zu einer Krystallmasse, die aus kleinen glänzenden Blättchen bestand. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,299 Grm. Substanz lieferten 0,12 Grm. CO_2 und 0,031 Grm. H_2O, entsprechend 0,03272 Grm. C und 0,00344 Grm. H, mithin 10,94% C und 1,15% H.

II. 0,2915 Grm. Substanz lieferten 0,126 Grm. CO_2, entsprechend 0,0344 Grm. C, mithin 11,80% C (die Wasserstoffbestimmung war durch Quecksilber, das in das Chlorcalciumrohr sublimirte, unbrauchbar geworden).

III. 0,50 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. N-Gas bei 10° und 749 Mm. Barom. = 4,40% N.

IV. 0,81 Grm. Substanz gaben 30 Ccm. N-Gas bei 9° und 748 Mm. Barom. = 4,38% N.

V. 1,006 Grm. Substanz in Wasser suspendirt uud mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferten 0,729 Grm. HgS, entsprechend 0,631 Grm. Hg = 62,70% Hg.

Berechnet man aus den gefundenen Werthen die stöchiometrische Zusammensetzung, so ergiebt sich, dass hier ein Molekül essigsaures Quecksilber sich mit einem Molekül Rhodanquecksilber zu einem Doppelsalze vereinigt hat. Die Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3COO \\ CNS \end{matrix}\right\} Hg$$

enthält in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	36	11,35	10,94	11,80	—	—	—
H_3	3	0,94	1,15	—	—	—	—
N	14	4,41	—	—	4,40	4,38	—
S	32	10,09	—	—	—	—	—
O_2	32	10,09	—	—	—	—	—
Hg	200	63,09	—	—	—	—	62,70
	317						

Die Doppelverbindung ist weder in Alkohol, noch in Aether löslich. In trocknem Zustande ist sie bis 90° be-

ständig, über diese Temperatur hinaus erhitzt färbt sie sich gelb, vermuthlich unter Bildung eines basischen Salzes; dem gewöhnlichen essigsauren Quecksilber ähnelt sie insofern, als man auch ihre Lösung beim Eindampfen schwach sauer erhalten muss, um eine partielle Zersetzung zu vermeiden.

In der Lauge, aus der die beschriebene Doppelverbindung auskrystallisirt war, setzten sich beim Eindampfen Krystalle von Rhodanguanidin in Mengen ab.

Ich habe versucht, dieses Doppelsalz aus seinen Componenten darzustellen, und gelingt dies sehr leicht auf folgende Weise: Kocht man Quecksilberrhodanid, welches durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Rhodankalium erhalten ist, mit verdünnter Essigsäure, so bleibt es unverändert. Fügt man aber gelbes Quecksilberoxyd hinzu, so löst sich Alles zu einer klaren Flüssigkeit, und beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung aus, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit der obigen identisch ist.

Jener Niederschlag also, welcher durch Quecksilberoxyd in wässriger Rhodanguanidinlösung entsteht, enthält kein Schwefelquecksilber, dieses hätte bei der Behandlung mit Essigsäure ungelöst zurückbleiben müssen; dagegen sind in ihm die Bestandtheile von Rhodanguanidin und Quecksilberrhodanid vorhanden.

Der Niederschlag wurde, um weiteren Aufschluss über seine Zusammensetzung zu erhalten, mit concentrirter Salzsäure behandelt. In kochender Säure löst er sich ziemlich leicht, bis auf einen geringen Rückstand eines weissen Pulvers, und aus der stark eingedampften Lösung scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung aus, welche in weissen glänzenden Blättchen krystallisirt. Sie wurde umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Ihre Analyse ergab Folgendes:

I. 0,4165 Grm. Substanz lieferten 0,031 Grm. CO_2 und 0,038 Grm H_2O, entsprechend 0,00845 Grm. C und 0,00422 Grm. H, mithin 2,03 % C und 1,01 % H.

II. 0,548 Grm. Substanz lieferten 0,042 Grm. CO_2 und 0,056 Grm. H_2O, entsprechend 0,011454 Grm. C und 0,00622 Grm. H, mithin 2,08 % C und 1,13 % H.

III. 0,391 Grm. Substanz lieferten 21 Ccm. N-Gas bei 5° und 759 Mm. Barom., entsprechend 6,56 % N.

IV. 1,0425 Grm. Substanz lieferten 60 Ccm. N-Gas bei 6° und 758 Mm. Barom., entsprechend 6,99 % N.

V. Aus 0,8215 Grm. Substanz wurden erhalten 0,9213 Grm. AgCl, entsprechend 0,22796 Grm. Cl = 27,74 % Cl.

VI. 0,534 Grm. Substanz gaben bei der Bestimmung nach Kolbe 0,3305 Grm. Hg = 61,89 % Hg.

Die erhaltenen Werthe führen zu der Zusammensetzung: $CH_6N_3Cl_5Hg_2$, dieser Körper enthält in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	12	1,88	2,03	2,08	—	—	—	—
H_6	6	0,94	1,01	1,13	—	—	—	—
N_3	42	6,58	—	—	6,56	6,99	—	—
Cl_5	177,5	27,84	—	—	—	—	27,74	—
Hg_2	400	62,74	—	—	—	—	—	61,89
	637,5							

Das analysirte Salz ist eine Doppelverbindung aus einem Molekül salzsaurem Guanidin und zwei Molekülen Quecksilberchlorid bestehend, und hat daher die Zusammensetzung:

$$2(HgCl_2).CN_3H_5.HCl.$$

Es lässt sich leicht, wie schon oben erwähnt, aus Wasser umkrystallisiren, ist in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Wie die früher beschriebene Essigsäure-Rhodanquecksilberverbindung, färbt es sich bei Temperaturen über 100° gelb unter Verlust von Salzsäure.

Dass der Verbindung obige Zusammensetzung auch wirklich zukommt, wurde wie folgt erwiesen. Ein Theil des reinen Salzes wurde in heissem Wasser gelöst, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit war alles Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt, und nach dem Eindampfen der abfiltrirten klaren Lösung blieb eine krystallinische, hygroskopische, weisse Masse zurück. Dieselbe wurde, um die Salzsäure zu entfernen, nochmals umkrystallisirt und die Lösung des reinen Körpers mit Platinchlorid versetzt. Es schieden sich beim Eindampfen die für das salzsaure Guanidin so charakteristischen gelben Nadeln des Platindoppel-

salzes aus.[1]) Zum Ueberfluss wurde noch eine Platinbestimmung derselben gemacht.

0,1876 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,07 Grm. Pt = 37,31 % Pt. Berechnet 37,27 % Pt.

Alle Versuche, die obige Verbindung auf anderem Wege darzustellen, ergaben ein negatives Resultat. Weder beim Vermischen von Lösungen, in dem durch die Formeln angegebenen Verhältnisse, noch bei dem Ueberschusse eines der beiden Bestandtheile konnte ich diese Verbindung erhalten. Die Bildung gelingt auch auf angegebenem Wege nur dann, wenn möglichst concentrirte Salzsäure angewendet wird.

Beiläufig mag hier noch erwähnt werden, dass eine Verbindung eines Guanidins mit Quecksilberchlorid auch von Forster[2]) dargestellt worden ist. Derselbe erhielt durch Behandlung von Allyläthylsulfoharnstoff mit phenylirtem Präcipitat den Körper:

$$CN_3H_2 \left\{ \begin{array}{l} C_3H_5 \\ C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \right. . HgCl_2.$$

Nach dem angegebenen Verhalten gegen Essigsäure und Salzsäure versuchte ich die Zusammensetzung des ursprünglichen Niederschlages durch eine Formel auszudrücken.

Es lag hierbei nahe, an die Untersuchungen Fleischer's[3]) zu denken, der bekanntlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässrige Rhodanammoniumlösung eine Anzahl schön krystallisirender Verbindungen erhalten hat, welche die Elemente der Rhodanwasserstoffsäure, des Ammoniaks und des Quecksilbers enthalten. Die eine derselben ist ein Doppelsalz von Rhodanquecksilber und Rhodanammonium. Man könnte also annehmen, dass das Guanidin bei der Bildung unserer Verbindung dieselbe Rolle spiele, wie das Ammonium des Rhodanammoniums. Allein dies ist nicht der Fall. Das Guanidin, sobald es der ihm Beständigkeit ver-

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **118**, 160.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 296.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 230.

leihenden Säure beraubt ist, vermag sich einem Metalloxyd gegenüber nicht zu behaupten und zerfällt in Kohlensäure und Ammoniak.

Den Vorgang glaube ich vielmehr so erklären zu müssen: Auf drei Moleküle Rhodanguanidin wirken zwei Moleküle Quecksilberoxyd dergestalt ein, dass eins der letzteren unter Wasseraustritt sich mit zwei Molekülen der einbasischen Rhodanwasserstoffsäure zu Quecksilberrhodanid vereinigt, während das seiner Säure beraubte Guanidin unter Aufnahme von vier Molekülen Wasser sich in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Das restirende dritte Molekül Rhodanguanidin bildet mit dem zweiten Molekül Quecksilberoxyd und dem Quecksilberrhodanid ein Additionsproduct, und dieses ist die beschriebene ursprüngliche Verbindung. Der Vorgang lässt sich etwa durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{3\,(CNSH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Rhodanguanidin}} + 2\,HgO + 4\,H_2O$$
$$= \underbrace{(CNS)_2Hg\,.\,CNSH\,.\,CN_3H_5\,.\,HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung.}} + 6\,NH_3 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Die Verbindung in einem zur Analyse tauglichen Zustande zu erhalten, gelingt nicht. Das angewandte Quecksilberoxyd tritt nie völlig in Action, stets bleiben Körnchen unzersetzter Substanz zurück, die dann das Resultat der Analyse beeinträchtigen.

Essigsäure wirkt nun in der Weise auf die ursprüngliche Verbindung ein, dass sie vorerst das freie Quecksilberoxyd bindet und sodann mit dem Quecksilberrhodanid das S. 332 beschriebene Doppelsalz bildet, während Rhodanguanidin in Lösung bleibt:

$$\underbrace{(CNS)_2Hg\,.\,CNSH\,.\,CN_3H_5\,.\,HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung}} + 2\,CH_3COOH$$
$$= \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}CH_3COO\\ CNS\end{matrix}\right\}Hg\right)}_{\text{Doppelverbindung}} + \underbrace{CNSH\,.\,CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin.}} + H_2O.$$

Die stärkere Salzsäure dagegen vermag die Rhodan-

wasserstoffsäure aus ihren Verbindungen zu verdrängen. Lässt man an Stelle der Rhodanwasserstoffsäure die Salzsäure treten, während das freie Quecksilberoxyd ebenfalls in Quecksilberchlorid sich verwandelt, so resultirt die S. 333 beschriebene Doppelverbindung von einem Molekül salzsauren Guanidins und zwei Molekülen Quecksilberchlorid:

$$\underbrace{(CNS)_2Hg.CNSH.CN_3H_5.HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung}} + 5\,HCl$$
$$= \underbrace{2\,(HgCl_2).HCl.CN_3H_5}_{\text{Doppelsalz.}} + 3\,CNSH.$$

Die Rhodanwasserstoffsäure zersetzt sich natürlich sogleich weiter in Persulfocyansäure und Blausäure.

Suspendirt man endlich die ursprüngliche Verbindung in Wasser oder Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich bald alles Quecksilber als Schwefelquecksilber aus, und die filtrirte Lösung lässt beim Eindampfen Rhodanguanidin zurück:

$$\underbrace{(CNS)_2Hg.CNSH.CN_3H_5.HgO}_{\text{Ursprüngliche Verbindung}} + 2\,H_2S$$
$$= 2\,HgS + \underbrace{CNSH.CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin.}} + 2\,CNSH + H_2O.$$

Es erübrigt noch, kurz das Verhalten jenes Niederschlages gegen einige andere Säuren und gegen Alkalien zu erwähnen.

Behandelt man jene ursprüngliche Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, so geht sie in ein in Wasser fast unlösliches weisses, krystallinisches Pulver über, welches in Folge dieser Unlöslichkeit nicht rein dargestellt werden kann. Es enthält die Elemente der Schwefelsäure, welche durch Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure entstanden ist, ferner Kohlenstoff, Stickstoff und Quecksilber.

Schwefelsäure wirkt ebenfalls unter Bildung von schwefelsaurem Quecksilber ein.

Wässrige Alkalien entwickeln in der Wärme aus der Verbindung Ammoniak. Das Quecksilber geht dabei als

Schwefelmetall in Lösung und kann durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden. In gleicher Weise wirken schmelzende Alkalien. Die Schmelze erstarrt zu einer orangefarbenen Masse, die, in Wasser gelöst, beim Eindampfen sich von ausscheidendem Schwefelquecksilber trübt.

Ich will hier vorläufig noch erwähnen, dass man durch Eintragen von Bleioxyd in wässrige Rhodanguanidinlösung eine ähnlich aussehende Verbindung erhält, wie durch Quecksilberoxyd. Auch diese löst sich in Essigsäure und Salzsäure, und habe ich aus den Lösungen dieser Säuren krystallisirende Rückstände erhalten, die neben Blei auch Stickstoff enthielten. Bislang habe ich keine Methode der Reindarstellung dieser Verbindungen gefunden, beabsichtige sie aber zum Gegenstande einer späteren Untersuchung zu machen.

II.

Verhalten von schmelzendem Rhodanguanidin.

In ganz anderer Weise verhält sich das schmelzende Rhodanguanidin gegen Metalle und Metalloxyde. Es tritt hier zum Theil eine wirkliche Entschwefelung ein, unter Bildung von Schwefelmetall, allein die sich bildenden intermediären Producte vermögen sich bei der hohen Temperatur der Schmelze nicht zu erhalten und werden unter Abgabe von Ammoniak in einen Körper verwandelt, der in naher Beziehung zu jenen Verbindungen steht, die schon Liebig durch die trockne Destillation des Rhodanammoniums erhalten hat: zu dem Melam und dessen Derivaten.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass ich in reines, bei etwa 118° bis 120° schmelzendes Rhodanguanidin die zur völligen Entschwefelung nöthige Menge Bleioxyd allmählich unter Umrühren eintrug. Sofort schied sich Schwefelblei aus, während Ammoniak in Strömen entwich. Ich vermochte nicht das ganze Bleioxyd hinzuzusetzen, da die Schmelze in Folge des sich ausscheidenden Schwefelbleies immer dickflüssiger wurde und die Temperatur ziemlich hoch stieg, etwa bis 180°, so dass ich völlige Zersetzung

befürchten musste. Die erkaltete Masse hatte ein graphitartiges, grauschwarz glänzendes Aussehen und zeigte keinerlei krystallinische Structur. Sie wurde gepulvert, mit kochendem Wasser ausgezogen und etwas auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten schieden sich grosse Mengen von Rhodanblei in weissen Flocken aus. Die hiervon abfiltrirte Lösung enthielt kein Blei mehr, gab aber mit Eisenchlorid eine starke Rhodanreaction. Sie wurde bis zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein weisser Rückstand, der schwach nach Ammoniak roch und ein Gemenge von Rhodanguanidin mit einem anderen Körper war. Ich vermochte beide durch öfteres Auswaschen mit kaltem Alkohol zu trennen, das Rhodanguanidin ging in Lösung, während auf dem Filter eine weisse Masse zurückblieb, die sich leicht trocknen liess und getrocknet ein weisses, stäubendes Pulver darstellte, welches unter dem Mikroskope als aus kleinen Nadeln bestehend erschien. Es enthält keinen Schwefel, aber die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Ich löste das Pulver nochmals in Wasser auf, wobei ein kleiner Theil ungelöst zurückblieb, und stellte es rein zur Analyse dar. Wegen der geringen Menge der erhaltenen Substanz konnte ich nur kleine Mengen dazu verwenden.

I. 0,0585 Grm. Substanz lieferten 0,06 Grm. CO_2 und 0,028 Grm. H_2O, entsprechend 0,0164 Grm. C und 0,00311 Grm. H, mithin 27,96 % C und 5,31 % H.

II. 0,059 Grm. Substanz gaben 29,5 Ccm. N-Gas bei 8° und 748 Mm. Barom., entsprechend 0,035066 Ccm. N-Gas = 59,43 % N.

III. 0,062 Grm. Substanz gaben 30,5 Ccm. N-Gas bei 9° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,036397 Ccm. N-Gas = 58,71 % N.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung:

$$C_5 N_9 H_{11} O.$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_5	60	28,16	27,96	—	—
H_{11}	11	5,16	5,31	—	—
N_9	126	59,10	—	59,43	58,71
O	16	7,51	—	—	—
	213				

Diese Formel habe ich bereits in meiner früheren vorläufigen Mittheilung angegeben.[1])

Nach obigem Verfahren erhielt ich nur sehr geringe Ausbeute. Ich fand, dass dieselbe wesentlich besser wird, wenn man statt Bleioxyd metallisches Blei in fein vertheiltem Zustande anwendet. Man kann solches leicht auf galvanischem Wege erhalten, jedoch oxydirt sich das so erhaltene Blei beim Trocknen. Es empfiehlt sich daher Bleioxyd bei gelinder Hitze mittelst Wasserstoff zu reduciren. Ferner sind nie mehr als 30—40 Grm. Rhodanguanidin auf einmal zu verarbeiten. Auf diese Weise beträgt die Ausbeute 5 bis 6 % des angewandten Rhodanguanidins.

Als ich mir eine etwas grössere Menge dieses Körpers dargestellt hatte, analysirte ich denselben nochmals. Bei einer Quantität, die ich stundenlang im Drechsel'schen Extractionsapparat mit Alkohol behandelt hatte, bekam ich folgende Werthe:

I. 0,2235 Grm. Substanz gaben 0,2232 Grm. CO_2 und 0,0924 Grm. H_2O, entsprechend 0,06073 Grm. C und 0,010289 Grm. H, mithin 27,24 % C und 4,63 % H.

II. 0,4105 Grm. Substanz gaben 0,4079 Grm. CO_2 und 0,175 Grm. H_2O, entsprechend 0,111245 Grm. C und 0,01944 Grm. H, mithin 27,03 % C und 4,74 % H.

III. 0,0995 Grm. Substanz lieferten 51,5 Ccm. N-Gas bei 17° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,05929195 Ccm. N-Gas = 59,49 % N.

IV. 0,1381 Grm. Substanz lieferten 71,5 Ccm. N-Gas bei 19° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,0815386 Ccm. N-Gas = 59,04 % N.

Diese Werthe führen zu folgender Formel:

$$C_7 N_{13} H_{15} O.$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_7	84	27,36	27,24	27,03	—	—
N_{13}	182	59,28	—	—	59,49	59,04
H_{15}	15	4,89	4,63	4,74	—	—
O	16	8,47	—	—	—	—
	307					

Mithin ist die Zusammensetzung, wie ich sie in der vorläufigen Mittheilung angab, ungenau, was auf die geringe

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 174.

Menge Substanz, die ich für die Kohlenstoffbestimmung zu verwenden hatte, zurückzuführen ist.

Der Körper, den ich aus später anzuführenden Gründen vorläufig Cyanmelamidin nennen will, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol und gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und erstarrt, bis zu einem gewissen Grade eingedampft, beim Abkühlen zu einer gallertartigen, durchscheinenden Masse, die sich beim Erwärmen wieder klar löst, und schliesslich in kleinen krystallinischen Krusten und Aggregaten abscheidet.

Beim Erhitzen im Reagensgläschen, sowie zwischen zwei Uhrgläsern im Sandbad, bleibt die Substanz unverändert. Bei etwa 250^0 beginnt der kältere Theil des Glases sich mit einem weissen Anflug zu bedecken, der sich unter dem Mikroskop als ein krystallinisches Sublimat erweist. Zu gleicher Zeit tritt partielle Zersetzung der Substanz unter Dunkelwerden derselben ein, so dass ich bei den geringen Mengen, die ich verwenden konnte, nicht zu entscheiden vermochte, ob jenes Sublimat der ursprüngliche Körper oder ein Zersetzungsproduct desselben sei. Auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigt sich die Verbindung völlig unter Ausstossen eines nach Ammoniak riechenden weissen Nebels.

Ob ich nun in diesem Körper ein chemisch völlig homogenes Product unter den Händen hatte oder ein constantes Gemenge verschiedener Verbindungen, vermochte ich bei dem Fehlen einer charakteristischen Krystallisationsform, sowie eines Schmelzpunktes nicht festzustellen. Sogar das gallertartige Erstarren giebt kein Kriterium hierfür ab, da ich solchen Vorgang auch an mit höheren Zersetzungsproducten verunreinigten Rhodanguanidinlösungen beobachtete.

Indess weist der Umstand, dass sich stets dieselben Körper bei der Behandlung mit Säuren und Oxydationsmitteln bilden, darauf hin, dass ich eine chemisch einheitliche Verbindung in Händen hatte.

Ich habe das Cyanmelamidin zuerst mit einem Oxydationsmittel behandelt, und zwar mit übermangansaurem Kali.

Zu einer heissen Lösung von Cyanmelamidin wurde allmählich eine Lösung von übermangansaurem Kali durch einen Tropftrichter einfliessen gelassen. Sofort schied sich Mangansuperoxyd aus, während der Geruch nach Blausäure sich bemerkbar machte. Als die Lösung die Farbe des übermangansauren Kali anzunehmen begann, setzte ich mit Eintropfen aus, zerstörte das überschüssige übermangansaure Kali durch Zusatz von etwas Alkohol und filtrirte. Aus der eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten prachtvolle, schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die sich zu Büscheln vereinigt hatten. Die gelbliche Farbe verlor sich beim Wiederauflösen in Wasser, allein die Verbindung krystallisirte stets gefärbt aus. Ihre Analyse ergab:

I. 0,2225 Grm. Substanz lieferten 0,234 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O, entsprechend 0,06382 Grm. C und 0,01172 Grm. H, mithin 28,68 % C und 5,26 % H.

II. 0,138 Grm. Substanz gaben 0,144 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O, entsprechend 0,0395 Grm. C und 0,006778 Grm. H, mithin 28,62 % C und 4,91 % H.

III. 0,2035 Grm. Substanz lieferten 112,5 Ccm. N-Gas bei 17° und 746 Mm. Barom., entsprechend 0,013575 N-Gas = 66,70 % N.

Hieraus berechnet sich die einem Cyanamid zukommende Zusammensetzung:

$$CN_2H_2.$$

Dieses enthält in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C	12	28,57	28,68	28,62	—
N_2	24	66,67	—	—	66,70
H_2	2	4,72	5,26	4,91	—
	42				

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in heissem Wasser, sehr wenig in heissem Alkohol und gar nicht in Aether. Beim Erhitzen im Reagensrohr verknistert es, während es in Gestalt weisser Dämpfe sublimirt, ganz wie es Drechsel[1]) vom Melamin beschreibt. Ich stellte zur

[1]) Dies. Journ. [2] **13**, 332.

Constatirung des Moleculargewichts zwei Verbindungen dar: die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und das schwefelsaure Salz.

Zu einer Lösung der Verbindung $(CN_2H_2)_x$ wurde salpetersaure Silberlösung hinzugefügt, so lange noch eine Fällung entstand. Diese wurde abfiltrirt, ausgewaschen und einige Tage unter möglichster Abhaltung des Lichtes getrocknet. Die Analyse ergab:

I. 0,2918 Grm. Substanz lieferten 0,1314 Grm. CO_2 und 0,0618 Grm. H_2O, entsprechend 0,035818 Grm. C und 0,006875 Grm. H, mithin 12,27 % C und 2,35 % H.

II. 0,2302 Grm. Substanz gaben 63,5 Ccm. N-Gas bei 13° und 757 Mm. Barom., entsprechend 0,07474585 Ccm. N-Gas = 32,35 % N.

III. 0,188 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0691 Grm. Ag = 36,75 % Ag.

Diese Werthe führen zur Zusammensetzung:

$$C_3N_7H_6O_3Ag = C_3N_6H_6 . AgNO_3.$$

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_3	36	12,16	12,27	—	—
N_7	98	33,01	—	32,35	—
H_6	6	2,03	2,35	—	—
O_3	48	16,32	—	—	—
Ag	108	36,48	—	—	36,75
	296				

Diese Verbindung löst sich in kochendem Wasser und in Ammoniak. Beim Erhitzen auf 100° färbt sie sich in Folge sich ausscheidenden Silbers dunkler.

Bei einem anderen Versuche wurde zu einer mässig warmen Lösung von $(CN_2H_2)_x$ Schwefelsäure hinzugefügt. Sogleich fiel das schwefelsaure Salz in voluminösen, weissen Nädelchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann bei 130° bis 140° getrocknet wurden.

I. 0,2375 Grm. Substanz lieferten 0,1761 Grm. CO_2 und 0,0793 Grm. H_2O, entsprechend 0,04803 Grm. C und 0,008867 Grm. H, mithin 20,22 % C und 3,73 % H.

II. 0,0895 Grm. Substanz gaben 32,5 Ccm. N-Gas bei 12° und 755 Mm. Barom., entsprechend 0,041816 Ccm. N-Gas = 46,77 % N.

III. 0,143 Grm. Substanz gaben 0,0898 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,012333 Grm. S = 8,62 % S.

IV. 0,367 Grm. Substanz auf 180° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme stattfand, verlor 0,0093 Grm. H_2O, mithin 2,54% H_2O.

Das Salz hat also die Zusammensetzung:

$$(C_3N_6H_6)_2H_2SO_4 + \frac{1}{2}aq.$$

Dieselbe enthält:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_6	72	20,05	20,22	—	—	—
N_{12}	168	46,79	—	46,77	—	—
H_{14}	14	4,17	3,73	—	—	—
S	32	8,91	—	—	8,62	—
O_4	64	17,57	—	—	—	—
½ aq	9	2,51	—	—	—	2,54
	359					

Ein Theil des analysirten Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Barythydrat behandelt und schliesslich zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlensäure eingeleitet. Aus dem klaren Filtrat schieden sich beim Eindampfen dieselben charakteristischen Krystalle der Verbindung $(CN_2H_2)_x$ aus, so dass ich in der That die schwefelsaure Verbindung dieses Körpers unter den Händen hatte.

Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen:

$$C_3N_6H_6 . AgNO_3 \quad \text{und} \quad (C_3N_6H_6)_2 . H_2SO_4$$

weist darauf hin, dass das Moleculargewicht von CN_2H_2 zu verdreifachen ist, d. h. es besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Melamin.

Damit stimmt auch das chemische Verhalten überein, nur scheint die Krystallform eine wesentlich andere zu sein, als dem Melamin zugeschrieben wird.[1])

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, stellte ich Melamin nach der Liebig-Claus'schen Vorschrift[2]) durch Behandeln von rohem Melam mit Kalilauge dar. Ich erhielt dasselbe in der gewöhnlich beschriebenen Form, als kleine rhombische Octaëder. Hierauf sublimirte ich das auf gewöhnlichem

---

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **10**, 18.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 121.

Wege erhaltene, sowie das von mir dargestellte im Wasserstoffstrom, was bei einiger Vorsicht leicht gelingt. Beide Verbindungen sublimiren unter den gleichen Erscheinungen des Knisterns und mit Hinterlassung eines gelblichen Rückstandes. An den kühleren Theilen des Rohres setzen sich beide Verbindungen in Gestalt eines weissen Anfluges oder kleiner glänzender Kryställchen ab, welch' letztere nach der mikroskopischen Untersuchung, welche Herr Prof. Zirkel die Güte hatte vorzunehmen, sich auch als krystallographisch völlig identisch herausstellten.

Hiernach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass ich in der That Melamin vor mir hatte, und dass jene Verbindung: $C_3N_6H_6 . AgNO_3$ identisch mit jenem bereits von Liebig beschriebenen Körper ist.

Erwärmt man das Cyanmelamidin auf dem Wasserbade anhaltend mit Salzsäure, bis Alles gelöst ist, so krystallisirt in kleinen weissen Nadeln die salzsaure Verbindung des Melamins heraus. Besonders schön erhält man sie, wenn man eine concentrirte Melaminlösung mit einer starken Eisenchloridlösung vermischt und die Lösung stehen lässt. Nach etwa 24 Stunden scheidet sich das Salz in prachtvoll glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln am Boden des Gefässes ab. Dieselben lassen sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol leicht vom anhängenden Eisenchlorid tremmen. Ich habe beide, bei 100° getrocknete Salze analysirt und stelle die Analysen zusammen:

A. Aus Salzsäure:

I. 0,1305 Grm. Substanz lieferten 0,102 Grm. CO_2 und 0,066 Grm. H_2O, entsprechend 0,027818 Grm. C und 0,0073 Grm. H, mithin 21,31 % C und 5,51 % H.

II. 0,078 Grm. Substanz gaben 32 Ccm. N-Gas bei 11° und 753 Mm. Barom., entsprechend 0,0378003 Ccm. N-Gas = 48,59 % N.

III. 0,1225 Grm. Substanz gaben 0,1013 Grm. AgCl, entsprechend 0,250602 Grm. Cl = 20,45 % Cl.

IV. 0,157 Grm. Substanz gaben 0,1328 Grm. AgCl, entsprechend 0,03285 Grm. Cl = 20,90 % Cl.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **10**, 23.

B. Aus Eisenchlorid.

I. 0,1809 Grm. Substanz gaben 0,1403 Grm. CO_2 und 0,084 Grm. H_2O, entsprechend 0,038263 Grm. C und 0,00933 Grm. H, mithin 21,14 % C und 5,16 % H.

II. 0,037 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. N-Gas bei 11° und 746 Mm. Barom., entsprechend 0,0181789 Grm. N-Gas = 49,13 % N.

III. 0,2125 Grm. Substanz gaben 0,1756 Grm. AgCl, entsprechend 0,43441 Grm. Cl = 20,44 % Cl.

Die Zahlen beider Analysen führen zu der Formel:

$$C_3N_6H_6.HCl + \frac{1}{2}\,aq \text{ oder}$$
$$2(C_3N_6H_6.HCl) + H_2O;$$

in 100 Theilen dieser Verbindung sind enthalten:

	Berechnet.		Gefunden.						
			I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.
C_6	72	20,99	21,31	—	—	—	21,14	—	—
N_{12}	168	48,97	—	48,59	—	—	—	49,13	—
H_{16}	16	4,78	5,51	—	—	—	5,16	—	—
Cl_2	71	20,69	—	—	20,45	20,90	—	—	20,44
O	16	4,57	—	—	—	—	—	—	—
	343								

Eine Wasserbestimmung misslang, weil, lange bevor alles Wasser ausgetrieben, die Substanz zu sublimiren anfängt, und die Bestimmung daher zu hoch ausfällt.

Anders wie gegen Schwefelsäure und Salzsäure ist das Verhalten des Cyanmelamidins gegen Salpetersäure und deren Salze. Bilden sich dort Salze des Melamins, so entstehen hier unter Aufnahme von Wasser und Entbindung von Ammoniak Verbindungen des Ammelins. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass im Cyanmelamidin die Bestandtheile von zwei Molekülen Melamin, Cyanwasserstoff und Wasser enthalten sind. Bereits Liebig[1]) zeigte, wie das Melamin unter dem Einflusse von starken Säuren oder Alkalien allmählich in Ammelin, Ammelid und schliesslich in Cyanursäure übergeht, indem es immer ein Molekül Wasser aufnimmt und ein Molekül Ammoniak abgiebt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **10**, 30. Vergl. Knapp, Ann. Chem. Pharm. **21**, 256.

$$\underbrace{C_3N_6H_6}_{\text{Melamin}} + H_2O = \underbrace{C_3N_5H_5O}_{\text{Ammelin.}} + NH_3.$$

$$\underbrace{C_3N_5H_5O}_{\text{Ammelin}} + H_2O = \underbrace{C_3N_4H_4O_2}_{\text{Ammelid.}} + NH_3.$$

$$\underbrace{C_3N_4H_4O_2}_{\text{Ammelid}} + H_2O = \underbrace{C_3N_3H_3O_3}_{\text{Cyanursäure.}} + NH_3.$$

Beim Cyanmelamidin findet ein gleicher Vorgang statt. Kocht man dasselbe anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, bis Alles gelöst ist, so entwickelt sich Blausäure, während aus der Lösung weisse, nadelförmige Krystalle anschiessen, die sich leicht wieder in schwach saurem Wasser lösen und durch Abpressen rein erhalten werden. Das trockne Salz gab die Werthe:

I. 0,248 Grm. Substanz lieferten 0,1746 Grm. CO_2 und 0,0846 Grm. H_2O, entsprechend 0,047613 Grm. C und 0,0094 Grm. H, mithin 19,19 % C und 3,79 % H.

II. 0,1328 Grm. Substanz gaben 51 Ccm. N-Gas bei 17° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,058717 Ccm. N-Gas = 44,21 % N.

Dies ergiebt:

$$C_3N_6H_6O_4 = C_3N_5H_5O \cdot HNO_3.$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_3	36	18,94	19,19	—
N_6	84	44,21	—	44,21
H_6	6	3,16	3,79	—
O_4	64	33,69	—	—
	190			

Dieses Salz zersetzt sich immer etwas beim Wiederauflösen in Wasser, und Ammelin scheidet sich ab. Man muss daher der Lösung beim Eindampfen einige Tropfen freier Säure zufügen.

Schliesslich versetzte ich eine Lösung des Cyanmelamidins mit salpetersaurem Silber, so lange noch ein Niederschlag entstand. Ich erhielt auf diese Weise zwei Verbindungen. Die eine fiel als weisses schweres Pulver sogleich aus, die andere blieb in Lösung und krystallisirte beim Eindampfen des Filtrates in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus.

Der weisse Niederschlag, welcher sich bald am Lichte dunkler färbte, gab die Zahlen:

I. 0,2323 Grm. Substanz lieferten 0,1169 Grm. CO_2 und 0,0485 Grm. H_2O, entsprechend 0,031881 Grm. C und 0,005389 Grm. H, mithin 13,72 % C und 2,32 % H.

II. 0,218 Grm. Substanz gaben 52 Ccm. N-Gas bei 16° und 746 Mm. Barom., entsprechend 0,0594932 Ccm. N-Gas = 27,39 % N.

III. 0,1552 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0673 Grm. Ag = 43,36 % Ag.

Hieraus berechnet sich:

$$C_3N_5H_6O_2Ag = C_3N_5H_5O . AgOH.$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_3	36	14,28	13,72	—	—
N_5	70	27,77	—	27,39	—
H_6	6	2,38	2,32	—	—
O_2	32	12,71	—	—	—
Ag	108	42,86	—	—	43,36
	252				

Diese Verbindung löst sich leicht in Ammoniak. Aus der Lösung lässt sie sich nicht wieder unverändert erhalten.

Der zweite Körper, welcher beim Hinzufügen von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Cyanmelamidin im Filtrat geblieben war, ergab dieselben Zahlen, wie das salpetersaure Ammelin, dessen Analyse ich vor. S. anführte:

I. 0,1115 Grm. Substanz gaben 0,0732 Grm. CO_2 und 0,0423 Grm. H_2O, entsprechend 0,019963 Grm. C und 0,0047 Grm. H, mithin 17,90 % C und 4,21 % H.

II. 0,0719 Grm. Substanz gaben 27 Ccm. N-Gas bei 13° und 754 Mm. Barom., entsprechend 0,03165 Ccm. N-Gas = 44,02 % N.

In 100 Theilen salpetersaurem Ammelin sind enthalten:

18,94 % C, 3,16 % H, 44,21 % N,

gefunden:

17,90 % C, 4,26 % H, 44,02 % N.

Leider konnte ich wegen Mangels an Material keine zweite Kohlenstoffbestimmung ausführen, allein der Stickstoffgehalt, sowie die Bildungsweise machen es sicher, dass dieser Körper nichts Anderes ist, als salpetersaures Ammelin.

Nach den bisher beschriebenen Reactionen dürfte die Einwirkung von Blei auf schmelzendes Rhodanguanidin in folgender Weise verlaufen.

Zuerst werden neben Rhodanblei und Schwefelblei cyanwasserstoffsaures und freies Guanidin gebildet, welche letzteren sich mit einem Molekül Wasser in Cyanmelamidin, Ammoniak und Blausäure umsetzt. Man kann diese Vorgänge durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\text{I.}\quad \underbrace{6\,(CNSH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Rhodanguanidin}} + 4\,Pb + PbO = 4\,PbS + \underbrace{(CNS)_2Pb}_{\text{Rhodanblei}}$$
$$+ \underbrace{4\,(CNH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Blausaures Guanidin}} + \underbrace{2\,(CN_3H_5)}_{\text{Guanidin.}} + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{4\,(CNH\,.\,CN_3H_5)}_{\text{Blausaures Guanidin}} + \underbrace{2\,(CN_3H_5)}_{\text{Guanidin}} + H_2O = \underbrace{C_7N_{13}H_{15}O}_{\text{Cyanmelamidin}}$$
$$+ 3\,CNH + 6\,NH_3.$$

Die Verbindung $C_7N_{13}H_{15}O$ enthält, nach ihren Zersetzungen zu schliessen, die näheren Bestandtheile: Melamin, Cyanwasserstoff und Wasser. Jedoch ist Blausäure als solche nicht darin enthalten, wenigstens vermochte ich sie durch die bekannten Reactionen nicht nachzuweisen. Den Namen Cyanmelamidin habe ich analog dem Dicyandiamidin gebildet, welches ebenfalls aus einem polymeren Cyanamid durch Wasseraufnahme entsteht.

Uebermangansaures Kali zerlegt das Cyanmelamidin in der Weise, dass Wasser und Blausäure sich abspalten, während zwei Moleküle Melamin zurückbleiben:

$$C_7N_{13}H_{15}O = \underbrace{2\,(C_3N_6H_6)}_{\text{Melamin.}} + CNH + H_2O.$$

Durch ähnliche Gleichungen kann die Einwirkung der Salzsäure und Schwefelsäure veranschaulicht werden:

$$C_7N_{13}H_{15}O + 2\,HCl = \underbrace{2\,(C_3N_6H_6\,.\,HCl)}_{\text{Salzsaures Melamin.}} + CNH + H_2O.$$

$$C_7N_{13}H_{15}O + H_2SO_4 = \underbrace{C_3N_6H_6\,.\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsaures Melamin.}} + CNH + H_2O.$$

Salpetersäure bewirkt die Aufnahme eines Moleküls Wasser und die Abspaltung von Ammoniak:

$$C_7N_{13}H_{15}O + 2\,HNO_3 + H_2O = \underbrace{2\,(C_3N_5H_5O\,.\,HNO_3)}_{\text{Salpetersaures Ammelin.}} + 2\,NH_3 + CNH.$$

Salpetersaures Silberoxyd giebt zwei Verbindungen: Ammelin-Silberoxyd und salpetersaures Ammelin:

$$C_7N_{13}H_{15}O + AgNO_3 + 2\,H_2O = CNH + 2\,NH_3$$
$$+ \underbrace{C_3N_5H_5O\,.\,AgOH}_{\text{Ammelin-Silberoxyd}} + \underbrace{C_3N_5H_5O\,.\,HNO_3.}_{\text{Salpeters. Ammelin.}}$$

Die Resultate vorliegender Arbeit sind:

I. Es gelingt nicht, Rhodanguanidin in alkoholischer oder wässriger Lösung durch Quecksilberoxyd oder Bleioxyd zu entschwefeln.

II. Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in wässrige Rhodanguanidinlösung bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$(CNS)_2Hg\,.\underbrace{CNSH\,.\,CN_3H_5}_{\text{Rhodanguanidin}}.\,HgO,$$

während Ammoniak und Kohlensäure fortgehen.

III. Diese Verbindung giebt, mit Essigsäure behandelt, Rhodanguanidin und ein Doppelsalz von essigsaurem und rhodanwasserstoffsaurem Quecksilber:

$$\left.\begin{matrix} CNS \\ CH_3\,COO \end{matrix}\right\} Hg;$$

Salzsäure bildet unter Verdrängung der Rhodanwasserstoffsäure eine Doppelverbindung von einem Molekül salzsaurem Guanidin und zwei Molekülen Quecksilberchlorid:

$$CN_3H_5\,.\,HCl\,.\,2\,HgCl_2.$$

IV. Durch Eintragen von Blei in schmelzendes Rhodanguanidin findet zwar eine Entschwefelung statt, allein es bildet sich kein Cyanguanidin, sondern unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure und Entstehung von Rhodanblei eine Verbindung:

$$C_7N_{13}H_{15}O.$$

V. Diese Verbindung, vorläufig Cyanmelamidin genannt, enthält wahrscheinlich als nähere Bestandtheile: Melamin, Cyanwasserstoff und Wasser.

VI. Durch Oxydation geht sie unter Abgabe von Blausäure in Melamin über.

VII. Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert sie Salze des Melamins; mit Salpetersäure unter Wasseraufnahme die salpetersaure Verbindung des Ammelins.

VIII. Salpetersaures Silber giebt mit einer Lösung von Cyanmelamidin zwei Verbindungen: Ammelin-Silberoxyd, $C_3N_5H_5O.AgOH$, und salpetersaures Ammelin, $C_3N_5H_5O.HNO_3$.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Aethylenchlorsulfocyanid und β-Chloräthylsulfonsäure;

von

J. William James.

Simpson[1]) hat durch Einwirkung von Einfach-Chlorjod auf Jodäthyl eine Verbindung von der Zusammensetzung C_2H_4ClJ dargestellt. Henry[2]) gewann aus letzterer mittelst Brom unter Eliminirung des Jods das Aethylenchlorbromid, C_2H_4ClBr; mit diesem identisch erwies sich die Verbindung, welche Lössner[3]) durch Einwirkung von Fünffach-Chlorantimon auf Aethylenbromid erhielt. — Derselbe beobachtete ferner, dass bei Anwendung eines Ueberschusses des Antimonchlorids das Brom durch Chlor ersetzt, und Aethylenchlorid erzeugt wird.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **125**, 121.
2) Daselbst **156**, 12.
3) Dies. Journ. [2] **13**, 421.

Es erschien mir von Interesse, zu versuchen, in dem Aethylenchlorbromid allein das Bromatom zu eliminiren und dafür ein zusammengesetztes Radical einzuführen. Ich habe durch Einwirkung von Schwefelcyankalium das Aethylenchlorsulfocyanid, $C_2H_4Cl(SCN)$, dargestellt, mit dem besonderen Zweck, die durch Oxydation daraus zu gewinnende Chloräthylsulfonsäure, $C_2H_4ClSO_2OH$, zu untersuchen und sie mit der aus der Isäthionsäure[1]) resultirenden zu vergleichen.

Aethylenchlorsulfocyanid, $\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2(SCN) \end{matrix}\right.$.

Das zur Gewinnung dieser Verbindung dienende Aethylenchlorbromid wurde nach der Methode von Lössner bereitet, derart, dass ein Gemisch von Fünffach-Chlorantimon und Aethylenbromid zu gleichen Molekülen gelinde erwärmt und nach Beendigung der sofort eintretenden Reaction in das doppelte Volum concentrirter Salzsäure gegossen wurde. Das sich abscheidende schwere Oel, nochmals mit Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge, schliesslich mit Wasser gewaschen, lieferte, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium, beim Destilliren das reine Aethylenchlorbromid. Die Ausbeute ist eine ganz vortreffliche; fast das ganze Oel geht zwischen 106° und 110° über.

Zur Darstellung des Aethylensulfocyanids wurden 66 Grm. Rhodankalium mit 100 Grm. Aethylenchlorbromid und etwa $^1/_4$ Liter 98proc. Alkohol im Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt. Nach wenigen Minuten war die Reaction:

$$KSCN + C_2H_4ClBr = KBr + C_2H_4Cl(SCN)$$

vollendet, wie sich daraus ergab, dass Eisenchlorid eine nur schwache Färbung hervorrief. Nach dem Filtriren der Lösung vom Bromkalium und Verdampfen des Alkohols hinterblieb das Aethylenchlorsulfocyanid als ein unangenehm riechendes, schweres Oel; es enthält stets etwas Aethylensulfocyanid, $C_2H_4(SCN)_2$, beigemengt. Zur Reinigung des Oels erhitzt

[1]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **122**, 33.

man dasselbe auf etwa 150°, kühlt die rückständige Flüssigkeit durch eine Kältemischung ab und trennt das ausgeschiedene Aethylensulfocyanid von dem Oel durch Absaugen. Letzteres liefert bei der Rectification das Aethylenchlorsulfocyanid als ein zwischen 202° und 203° siedendes Liquidum, welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

I. 0,2148 Grm. mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, lieferten 0,0690 Grm. H_2O und 0,2325 Grm. CO_2.

II. 0,2835 Grm., mit Kalk geglüht, lieferten 0,3385 Grm. AgCl.

III. 0,3155 Grm. gaben 30,5 Ccm. N (bei 7° und 753 Mm. Druck.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den berechneten gut überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.	Gefunden. III.
C_3	36	29,62	29,51	—	—
H_4	4	3,30	3,53	—	—
Cl	35,5	29,23	—	29,31	—
N	14	11,52	—	—	11,56
S	32	26,33	—	—	—
	121,5	100,00			

Das Aethylenchlorsulfocyanid ist ein das Licht stark brechendes, unangenehm, dem Senföl einigermaassen ähnlich riechendes Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Nahe oberhalb seines Siedepunktes, bei etwa 210°, erleidet dasselbe Zersetzung. Bei — 20° wird es syrupös, ist aber nicht zum Erstarren zu bringen.

Oxydation des Aethylenchlorsulfocyanids; β-Chloräthylsulfonsäure.[1])

20 Grm. des nicht völlig gereinigten Aethylenchlorsulfocyanids wurden in einer mit Rückflusskühler verbundenen

[1]) Die Bezeichnung β-Chloräthylsulfonsäure ist gewählt, um die Analogie mit der β-Chlorpropionsäure, d. i. β-Chloräthylcarbonsäure hervortreten zu lassen, wie folgende Formeln zeigen:

$CH_2\,(CH_2Cl)\,COOH$ — β-Chloräthylcarbonsäure.

$CH_2\,(CH_2Cl)\,SO_2OH$ — β-Chloräthylsulfonsäure.

Retorte sehr langsam mit rother rauchender Salpetersäure, welche zutropfte, vermischt. Unter lebhafter Reaction vollzieht sich die Oxydation, welche schliesslich durch gelindes Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt wird. Löst sich eine Probe der Flüssigkeit klar in Wasser, so ist alles Chlorsulfocyanid umgewandelt. Das Produkt wurde dann in einer Schale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entwichen.

Das resultirende dickflüssige Liquidum wurde zur einen Hälfte mit kohlensaurem Silber, zur anderen mit kohlensaurem Baryt neutralisirt.

Die Lösung des Barytsalzes schied nach genügendem Eindunsten den β-chloräthylsulfonsauren Baryt, $[CH_2(CH_2Cl)SO_2]_2O_2Ba + 2H_2O$, in glänzenden, zu Sternen gruppirten Nadeln aus. Das gut abgepresste Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1830 Grm. gaben nach dem Glühen und Zusatz von wenig Schwefelsäure etc. 0,0920 Grm. $BaSO_4$.

II. 0,4167 Grm. verloren bei 100° 0,0337 Grm. H_2O und lieferten nach dem Glühen mit Kalk etc. 0,2590 Grm. AgCl.

Berechnet auf $(C_2H_4ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$.		Gefunden. I.	II.
Ba	29,84 %	29,50	—
Cl	15,25 „	—	15,35
$2H_2O$	7,84 „	—	8,08

Die andere Hälfte der β-Chloräthylsulfonsäure wurde mit überschüssigem kohlensauren Silber neutralisirt, die Lösung sodann unter möglichst vollständigem Ausschluss des Lichtes im Vacuum eingedunstet. Das in undeutlichen Krystallen sich abscheidende Silbersalz wurde in Portionen von 0,5 Grm. in Röhren mit starkem wässrigen Ammoniak 6—8 Stunden lang auf 100° bis 120° erhitzt. Beim Schütteln der erkalteten Röhren krystallisirte das gebildete Taurin in den charakteristischen monoklinen Prismen aus. Seine Entstehung erhellt aus der Gleichung:

$$CH_2(CH_2Cl)SO_2OAg + NH_3 = AgCl + CH_2(CH_2NH_2)SO_2OH.$$

Nachdem der Röhreninhalt durch Eindunsten von Ammoniak befreit, und das Chlorsilber abfiltrirt war, wurde die Flüssigkeit so weit eingedampft, dass Taurin auskrystallisiren konnte (aus 2 Grm. Silbersalz resultirten etwa 0,7 Grm.). Die Analyse desselben ergab Folgendes:

I. 0,1342 Grm. lieferten, nach Will und Varrentrapp's Methode behandelt, 0,1048 Grm. Pt.

II. 0,0926 Grm. gaben, nach dem Schmelzen mit Salpeter etc., 0,1730 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet auf $(C_2H_4NH_2)SO_2OH$.		Gefunden.
N	11,20	11,02
S	25,60	25,48

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Durch Einwirkung gleicher Moleküle Schwefelcyankalium und Aethylenchlorbromid wird nur das Brom eliminirt und durch Schwefelcyan ersetzt, so dass Aethylenchlorsulfocyanid, $C_2H_4Cl(SCN)$, entsteht.

Das letztere liefert bei der Oxydation β-Chloräthylsulfonsäure, $CH_2(CH_2Cl)SO_2OH$. — Aus dem Silbersalz dieser Säure wird durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 100° bis 120° Taurin erzeugt, welches somit durch eine Reihe von Reactionen aus dem Aethylen künstlich gewonnen ist.

Der grössere Theil dieser Untersuchung ist in Kolbe's Laboratorium zu Leipzig, der übrige in Bristol (Mining school) ausgeführt worden.

Bristol, Mai 1879.

Chemische Untersuchung der Ferdinandsbrunnquelle zu Marienbad in Böhmen;

von

Dr. **Wilh. Friedr. Gintl,**

k. k. ord. öffentl. Professor der Chemie an der deutschen technischen Hochschule zu Prag und Mitglied des k. k. Landessanitätsrathes für Böhmen.

Nach Aufforderung der löblichen Brunneninspection zu Marienbad, welcher daran lag, die Beschaffenheit der Ferdinandsbrunnquelle nach ihrer Neufassung constatirt zu sehen, habe ich die Ausführung der Untersuchung übernommen und mich im Monat August 1876 behufs Vornahme der vorbereitenden Arbeiten und der an der Quelle selbst auszuführenden Bestimmungen an Ort und Stelle begeben.

Indem ich die örtlichen Verhältnisse dieser schon seit 1528 bekannten und seit 1819 im Gebrauche stehenden Quelle als bekannt übergehe, gebe ich im Folgenden die Ergebnisse meiner auf die physikalischen und chemischen Verhältnisse des Wassers dieser Quelle bezüglichen Untersuchungen.

Die Ergiebigkeit der Quelle wurde durch Messung des Ablaufes der bis zur normalen Höhe gespannten Quelle bestimmt. Bei der am 2. August 1876 Nachmittags 4 Uhr 20 Min. vorgenommenen Messung betrug die Grösse des Ablaufes im Mittel dreier Messungen 1 Kubikfuss Wasser in 1 Min. 18 Sec., woraus sich eine Ergiebigkeit von 46,15 Kubikfuss oder 1458,34 Liter pro Stunde berechnet.

Die Temperatur der Quelle wurde mit Hilfe eines Geissler'schen Normalthermometers sowohl am Grunde des Quellenbassins, als auch in der Höhe von 0,5 Meter unter dem Quellenspiegel gemessen, und bei einer Lufttemperatur von 20,2^0 zu 10,3^0 bestimmt.

Zur Schöpfung des für die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes, dann für die an der Quelle vorgenommenen maassanalytischen Bestimmungen verwendeten Wassers wurde ein modificirter Mohr'scher Füllapparat benutzt, während

ein grösserer Wasservorrath für die im Laboratorium vorzunehmenden Untersuchungen durch directes Untertauchen der vorher gehörig gereinigten Vorrathsflaschen gefüllt wurde.

Während der Arbeiten an der Quelle herrschte nahezu constant ein Barometerstand von 753 Mm. bei einer mittleren Temperatur von 21,1°.

Das frisch geschöpfte Wasser erscheint trotz der lebhaft rollenden Bewegung, welche dasselbe in Folge des stetigen Aufsteigens von reichlichen Gasblasen im Quellenbassin stets zeigt, völlig klar, farblos und nur in mächtigeren Schichten von schwach gelblicher Färbung. Es reagirt schwach sauer und erweist sich anfangs schwach prickelnd, später stark salzig schmeckend, unter Hinterlassung eines deutlich tintenähnlichen Nachgeschmacks. Es ist fast völlig geruchlos. In offenen Gefässen stehend, entwickelt es mit zunehmender Erwärmung reichlich Gasblasen und erleidet unter dem Einflusse der Luft alsbald eine Trübung, in deren Gefolge sich endlich eine erhebliche Menge eines rothbraunen pulverigen Sedimentes ablagert. In wohl verschlossen gehaltenen Gefässen aufbewahrt, selbst wenn dieselben in mit Kohlensäure gefülltem Zustande durch directes Untertauchen gefüllt wurden, tritt diese Trübung und Sedimentbildung, wenn auch in geringerem Maasse, schon nach 2—3 Tagen ebenfalls ein, ohne dass das Wasser hierdurch eine nennenswerthe Veränderung in Bezug auf seinen Geschmack erleidet.

Beim Erhitzen entwickelt das Wasser reichliche Mengen von Gasblasen, beginnt sich alsbald zu trüben und scheidet endlich ein ziemlich massenhaftes gelbbraunes, pulveriges Sediment ab, während die ursprünglich schwach saure Reaction in eine deutlich alkalische übergeht. Nach dem völligen Verdunsten hinterbleibt ein bräunlich gefärbter, theils pulveriger, theils krystallinischer Rückstand, der geglüht eine blassröthlichbraune Farbe zeigt. Die der Quelle entsteigenden Gase zeigen den charakteristischen Geruch der Kohlensäure, und nur an grösseren Massen vermag man einen äusserst schwach an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch wahrzunehmen. Mit basischem Bleiacetat geschüttelt, liefern sie einen fast rein weiss gefärbten Niederschlag. Eine mit 0,1 Ccm. einer

Zehntel normalen Jodlösung gefärbte Stärkelösung wird beim Schütteln mit 500 Ccm. des Gases, bei 20,4⁰ und 753 Mm. Barometerstand gemessen, nicht entfärbt.

Bei der volumetrischen Analyse (s. unten) konnten in dem aus der Quelle aufsteigenden Gase neben Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff noch Spuren eines Kohlenwasserstoffs nachgewiesen werden.

Die mit relativ grossen Mengen des Wassers (4280 Grm.) ausgeführte qualitative Analyse liess die Anwesenheit folgender Körper nachweisen:

a) In wägbarer Menge vorhanden sind: Eisenoxydul, Thonerde, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kieselerde, Kohlensäure, organische Substanz.

b) In unwägbaren Mengen vorhanden sind: Strontian, Arsen, Methylamin, Borsäure, Brom und flüchtige Fettsäuren. — Die vorhandene organische Substanz erweist sich zum Theil in Alkohol löslich, zum Theil unlöslich. Der in Alkohol lösliche, übrigens sehr geringe Antheil hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols in Gestalt einer schwach bräunlichen, fettigen Masse, die zum Theil auch in Aether löslich ist, während der in Alkohol unlösliche Antheil wesentlich den Charakter der sog. Humussäuren hatte.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde im Mittel von zwei Bestimmungen bei 20,6⁰ zu 1,0085 gefunden.

Die unter Anwendung erprobter Bestimmungsmethoden ausgeführte quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

1. Bestimmung der Kieselerde:

a) 707,85 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen in einer Platinschale, Trocknen des Rückstandes, Aufnehmen desselben in Salzsäure und abermaligem Verdampfen und Trocknen bei 130⁰ 0,0554 Grm. Kieselerde, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . = 0,78265 Grm.

b) 783,05 Grm. Wasser lieferten bei gleichem Verfahren 0,0603 Grm. Kieselerde, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,77006 „

Sonach ergiebt sich als Mittelwerth für Kieselerde
= 0,77645 Grm.

2. Bestimmung der Schwefelsäure:

a) 78,55 Grm. Wasser lieferten nach Abscheidung von Kieselerde 0,6151 Grm. an schwefelsaurem Barium, entsprechend 0,21119 Grm. Schwefelsäure,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 26,88650 Grm.

b) 240,55 Grm. Wasser lieferten nach Abscheidung der Kieselerde an schwefelsaurem Barium 1,8800 Grm., entsprechend an Schwefelsäure 0,64549 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 26,83425 „

Sonach ergiebt sich im Mittel für Schwefelsäure
= 26,86037 Grm.

3. Bestimmung des Chlors:

a) 175,7 Grm. Wasser lieferten bei directer Fällung 0,77684 Grm. Chlorsilber, entsprechend Chlor = 0,19209 Grm., d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . = 10,93284 „

b) 328,75 Grm. Wasser lieferten ebenso 1,45724 Grm. Chlorsilber, entsprechend Chlor = 0,36038 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 10,96212 „

Sonach ergiebt sich im Mittel für Chlor
= 10,94748 Grm.

4. Bestimmung der Kohlensäure:

a) Der durch Auffangen von 504,25 Grm. Wasser (durch nachträgliche Wägung bestimmt) in der mit ammoniakal. Chlorcalciumlösung beschickten und gewogenen Fällungsflasche unmittelbar an der Quelle erhaltene Niederschlag lieferte, im Kohlensäureapparat zersetzt, 2,688 Grm. Kohlensäure (aus dem Gewichtsverlust des Apparates bestimmt),
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 52,91025 „

b) 312,62 Grm. Wasser lieferten in gleicher Weise 1,6565 Grm. Kohlensäure,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 52,98870 „

c) 478,30 Grm. Wasser lieferten ebenso 2,540 Grm. Kohlensäure, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . = 53,12565 „

Sonach ergiebt sich im Mittel für Kohlensäure
= 53,00820 Grm.

5. Bestimmung der Salpetersäure:

4034,6 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen unter Zusatz von reiner Kalilauge und nach Reduction mit Eisen und Zink unter Vorlage von Salzsäure destillirt, 0,1317 Grm. Platinchloridchlor-

ammonium, entsprechend an Ammoniak 0,010027 Grm. und an Salpetersäure 0,03185 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,07894 Grm.

6. **Bestimmung des Eisens, Aluminiums und der Phosphorsäure:**

a) An der Quelle selbst verbrauchten 504,25 Grm. Wasser, im Mittel von 3 Bestimmungen, 2,6 Ccm. einer Chamäleonlösung vom Wirkungswerthe 1 Ccm. = 0,005416 Grm. Eisen, woraus sich berechnen 0,014081 Grm. Eisen oder 0,018104 Grm. Eisenoxydul, d. i. Eisenoxydul für 10000 Grm. Wasser = 0,35904 Grm.
Eisenoxyd „ „ „ „ = 0,39893 „

b) 78305 Grm. Wasser lieferten bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nach Scheidung der Kieselerde, der Thonerde und der Phosphorsäure 0,02854 Grm. Eisenoxyd,
d. i. an Eisenoxyd für 10000 Grm. Wasser = 0,36849 „

c) 737,65 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung der Kieselerde, durch Fällung mit Schwefelammonium von den alkalischen Erden getrennt, der Schwefelammoniumniederschlag in Salzsäure gelöst und wieholt mit Ammoniak gefällt, an Eisenoxyd + Thonerde + Phosphorsäure = 0,0319 Grm., somit für 10000 Grm. Wasser berechnet 0,43245 Grm. Hierin wurde der Gehalt an Phosphorsäure durch Abscheidung als Ammonium-Phospho-Molibdat und Ueberführung in Magnesium-Ammonium-Phosphat bestimmt und erhalten an Magnesium-Pyrophosphat 0,00437 Grm., entsprechend Phosphorsäure 0,0028 Grm., d. i. für 10000 Grm. Wasser. . . . . . = 0,03795 „

d) Eine directe Bestimmung der Phosphorsäure in 1132,6 Grm. Wasser ergab nach Scheidung der Kieselerde 0,0059 Grm. Magnesium-Pyrophosphat, entsprechend Phosphorsäure = 0,00377 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,03561 „
Sonach ergiebt sich als Mittel für Phosphorsäure
0,03561 Grm.

e) 737,65 Grm. Wasser lieferten nach Abscheidung der Phosphorsäure (s. unter c) und Entfernung des Molybdates, durch Natronhydrat vom in Oxyduloxyd übergeführten Eisengehalte getrennt, 0,0020 Grm. Thonerde (Aluminiumoxyd),
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,02711 „
Aus der Differenz der Summe des Eisenoxyds und

der Phosphorsäure, gegen die Summe des Eisenoxyds, der Thonerde und der Phosphorsäure = 0,43245 — (0,36849 + 0,03561 Grm.) ergiebt sich Thonerdegehalt für 10000 Grm. Wasser . . . . = 0,02835 Grm.
so dass sich als Mittelwerth für Thonerde ergiebt
0,02773 Grm.
und es folgt hieraus mit Bezug auf die Gesammtmenge an Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure = 0,43245 Grm., nach Abzug des mittleren Phosphorsäure- und Thonerdegehaltes = (0,03561 + 0,02773), der Gehalt an Eisenoxyd für 10000 Grm. Wasser zu . . . . = 0,36911 „

Somit beträgt der Mittelwerth für Eisenoxyd
0,36880 Grm.
oder für Eisenoxydul . . . **0,33192 Grm.**

7. Bestimmung des Mangans:

a) 707,85 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung des Mangans vom Eisen und der Thonerde durch wiederholte Fällung mit Ammoniak 0,0075 Grm. Mangansulfür, entsprechend 0,006123 Grm. Manganoxydul, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 0,08650 „

b) 1132,6 Grm. Wasser lieferten durch Fällung als Mangansuperoxyd geschieden, 0,00945 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,00879 Grm. Manganoxydul, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . = 0,07762 „
Sonach ergiebt sich im Mittel für Manganoxydul
= **0,08206 Grm.**

8. Bestimmung des Kalks:

a) 215,75 Grm. Wasser lieferten durch wiederholte Fällung als oxalsaures Salz bestimmt, 0,0601 Grm. Aetzkalk, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . = 2,78563 „

b) 783,05 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung des Eisens (s. unter 6 b) und des Mangans durch Fällung als oxalsaures Salz bestimmt, 0,2169 Grm. Aetzkalk, d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . = 2,76996 „

c) 412,5 Grm. Wasser wurden verdampft, der Abdampfungsrückstand bei 180^{0} getrocknet und sodann durch Behandeln mit kaltem Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Antheil getrennt. In jedem dieser Antheile wurde der Gehalt an Kalk besonders bestimmt und wurde erhalten (als oxalsaurer Kalk gefällt)

im löslichen Antheil 0,00248 Grm. Aetzkalk
im unlöslichen Antheil 0,10887 „ „
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . . = 2,69939 Grm.
als Mittel für den Gesammtkalkgehalt ergiebt sich
sonach **2,75166 Grm.,**
und auf diesen Mittelwerth berechnet beträgt die Menge des in 10000 Grm. Wasser im löslichen Antheile des Rückstandes erhaltenen Kalks. . . = 0,06135 „
des im unlöslichen Antheile enthaltenen Kalks . = 2,69031 „

9. Bestimmung der Magnesia:

a) 215,75 Grm. Wasser lieferten nach Ausfällung des Kalks durch Fällung als Ammon-Magnesium-Phosphat bestimmt, 0,1329 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,04789 Grm. Magnesiumoxyd,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 2,22002 „

b) 412,5 Grm. Wasser lieferten in den, wie oben unter 8c angegeben, getrennten Antheilen nach Ausfällung des Kalks durch Fällung als Ammon-Magnesiumphosphat bestimmt, im löslichen Antheil 0,037 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,013334 Grm. Magnesiumoxyd, und im unlöslichen Antheile 0,21432 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,07724 Grm. Magnesiumoxyd, in Summa sonach 0,09057 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . = 2,19579 „
Für den Gesammtgehalt an Magnesiumoxyd ergiebt sich sonach als Mittel **2,20790 Grm.,**
und auf diesen Mittelwerth berechnet beträgt die Menge des in 10000 Grm. Wasser im löslichen Antheile des Rückstandes enthaltenen Magnesiumoxyds . . . . **0,32511 Grm.**
des im unlöslichen Antheile enthaltenen . . . . **1,88279 Grm.**

10. Bestimmung des Kalis, Natrons und des Lithions:

a) 783,05 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung aller übrigen Basen an Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium in Summa 5,7021 Grm., was entspricht für 10000 Grm. Wasser 72,81910 Grm.
Hierin wurde das Kalium als Platindoppelsalz gefällt und wurden erhalten 0,12339 Grm. Platinchloridchlorkalium, was entspricht 0,023597 Grm.

Kaliumoxyd, oder für 10000 Grm. Wasser an Kaliumoxyd . . . . = 0,30135 Grm.
oder an Kaliumchlorid . . . . = 0,47690 „
In der von Platinchloridchlorkalium abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach Abscheidung des Platins mittelst Wasserstoff, durch Eindampfen und Extrahiren mit Aetheralkohol das Lithiumchlorid von der Hauptmenge des Chlornatriums getrennt und das Lithium durch wiederholtes Verdampfen der mit Natriumphosphat versetzten alkalisch gehaltenen Flüssigkeit als basisch-phosphors. Lithion abgeschieden und gewogen. Es wurden erhalten 0,004707 Grm. Lithion, d. i. für 1000 Grm. Wasser
Lithiumoxyd . . . . = 0,06012 „
oder an Lithiumchlorid . . . . = 0,17017 „
Die Menge des gefundenen Chlorkaliums = 0,47690 Grm., sowie jene des Chlorlithiums = 0,17017 Grm. von der im Obigen angegebenen Summe der Chloride = 72,81910 Grm. in Abzug gebracht bleibt Rest = 72,17203 Grm., welcher dem vorhandenen Chlornatrium entspricht, woraus sich berechnet für 10000 Grm. Wasser Natriumoxyd . . . . . . =38,27117 „

b) 245,15 Grm. Wasser lieferten nach Scheidung aller übrigen Basen an Summe der Chloride, des Kaliums, Natriums und Lithiums 1,7835 Grm., d. i. für 10000 Grm. Wasser 72,75137 Grm., hierin das Kalium als Platindoppelsalz gefällt, wurden erhalten 0,0295 Grm. Platinchloridchlorkalium, entsprechend an Kaliumoxyd 0,00568 Grm. (= 0,009 Grm. Chlorkalium), d. i. für 10000 Grm. Wasser an Kaliumoxyd . . . . = 0,23169 „
Nach Fällung des Kaliums wurde das Filtrat vom Platin befreit und die Summe des erhaltenen Chlornatriums und Chlorlithiums gewogen, ihr Gewicht betrug 1,7737 Grm., hierin wurde der Gehalt an Chlor bestimmt und wurde erhalten an Chlorsilber 4,3567 Grm., entsprechend 1,077 Grm. Chlor, woraus sich berechnet das Verhältniss des Chlornatriums zum Chlorlithium = 1,76712 Grm. zu 0,00657 Grm., welche entsprechen 0,93706 Grm. Natriumoxyd und 0,00232 Grm. Lithiumoxyd, d. i. für 10000 Grm. Wasser an Natriumoxyd . . . =38,22394 „
an Lithiumoxyd . . . = 0,09468 „
Als Mittelwerthe berechnen sich aus diesen Zahlen für 10000 Grm. Wasser

an Kaliumoxyd . . . . **0,26652 Grm.**
an Natriumoxyd . . . . **38,24755 „**
an Lithiumoxyd . . . . **0,07737 „**

11. Bestimmung des Ammoniaks und des Methylamins:

a) 3025,95 Grm. Wasser lieferten nach dem Eindampfen unter Zusatz von Salzsäure, mit Natronhydrat unter Vorlage verdünnter Salzsäure destillirt, 0,0172 Grm. der chlorwasserstoffsauren Salze des Ammoniaks und des Methylamins. Diese lieferten, in das Platindoppelsalz überführt, 0,07122 Grm. Platindoppelsalz. Es berechnen sich aus ersteren, wenn als reiner Salmiak betrachtet, 0,00546 Grm. Ammoniak, wogegen aus dem Platindoppelsalze sich 0,005422 Grm. Ammoniak berechnen würden, aus dieser Differenz liesse sich die Menge des vorhandenen Methylamins zu 0,00056 Grm. berechnen, während für das Ammoniak 0,00508 Grm. entfielen, so dass für 10000 Grm. Wasser sich ergeben würde an Ammoniak . . . = 0,01680 Grm.
und an Methylamin . . = 0,00185 „
Wird indess der Gehalt an Methylamin vernachlässigt, so berechnet sich aus dem chlorwasserstoffsauren Salze der Gehalt an Ammoniak für 10000 Grm. Wasser zu . . . . = 0,01806 „

Summarische Controlbestimmungen.

1) 783,05 Grm. Wasser lieferten an Gesammtrückstand bei 180° trocken 7,1915 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . 91,84000 Grm.
2) 707,85 Grm. Wasser lieferten an Gesammtrückstand bei 180° trocken 6,5040 Grm.,
d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . 91,88386 „
sonach im Mittel an Gesammtrückstand
91,86193 Grm.
3) 412,5 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen und Trocknen bei 180° und nach dem Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser einen löslichen und einen unlöslichen Antheil. Die Lösung des ersteren wurde verdampft, der Rückstand bei 180° getrocknet und gewogen, er wog 3,32825 Grm., d. i. an Summe der löslichen Salze für 10000 Grm. Wasser . . . . 80,68442 „

Der in Wasser unlösliche Antheil wurde auf einem bei 150° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und bei 150° getrocknet gewogen, er wog 0,4616 Grm., d. i. an Summe der unlöslichen Salze für 10000 Grm. Wasser . . . . 11,19035 Grm.

4) 698,57 Grm. Wasser lieferten nach dem Verdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure an Summe der Sulfate 7,1968 Grm., d. i. für 10000 Grm. Wasser . . . . . 103,02188 „

Uebersicht der directen Ergebnisse der Einzelnbestimmungen

als Mittelwerthe für 10000 Grm. Wasser berechnet:

Kieselerde	0,77645	Grm.
Schwefelsäure	26,86037	„
Chlor	10,94748	„
Kohlensäure	53,00820	„
Salpetersäure	0,07894	„
Eisenoxydul	0,33192	„
Thonerde	0,02773	„
Phosphorsäure	0,03561	„
Manganoxydul	0,08206	„
Kalk	2,75166	„
Magnesia	2,20790	„
Kali	0,26652	„
Natron	38,24755	„
Lithion	0,07737	„
Ammoniak	0,01806	„

Berechnung der einzelnen Säuren und Basen zu Salzen.

Schwefelsäure ist vorhanden . . . . . 26,86037 Grm.
Diese ist gebunden an den in der wässrigen Lösung des Rückstandes vorhandenen Kalk, weiter an Kali und an Natron.

Kalk ist vorhanden in der wässrigen Lösung 0,06135 Grm.
Dieser bindet Schwefelsäure . . . . 0,08764 „
zu schwefelsaurem Kalk (Calciumsulfat) . . . . . 0,14899 Grm.
bleibt Rest an Schwefelsäure . . . 26,77273 Grm.

Kaliumoxyd ist vorhanden . . . . . 0,26652 „
Dieses bindet Schwefelsäure . . . . 0,22610 „
zu schwefelsaurem Kali (Kaliumsulfat) . . . . . . 0,49262 „
bleibt Rest an Schwefelsäure . . . . 26,54663 Grm.

welcher gebunden ist an Natron . .	20,60682 Grm.	
zu schwefelsaurem Natron (Natriumsulfat)		47,15345 Grm.
Natriumoxyd war vorhanden	38,24755 Grm.	
nach Abzug d. an Schwefels. gebundenen	20,60682 „	
bleibt Rest an Natron	17,64073 „	
Salpetersäure ist vorhanden	0,07894 „	
diese ist gebunden an Natron . . .	0,04461 „	
zu salpetersaurem Natron (Natriumnitrat)		0,12355 „
bleibt Rest an Natron	17,59612 Grm.	
welcher gebunden ist an Chlor und Kohlensäure.		
Chlor ist vorhanden	10,94748 Grm.	
welcher gebunden ist an Natrium und das in der wässrigen Lösung vorhandene Magnesium.		
Magnesiumoxyd ist vorhanden in der wässrigen Lösung	0,32511 Grm.	
entsprechend Magnesium	0,19506 „	
welches bindet Chlor	0,57640 „	
zu Chlormagnesium (Magnesiumchlorid)		0,77146 „
bleibt Rest an Chlor	10,37108 „	
dieses bindet Natrium	6,74149 „	
zu Chlornatrium (Natriumchlorid)		17,11257 „
Das an Chlor gebundene Natrium entspricht an Natron	9,08126 Grm.	
sonach bleibt Rest an Natron . . .	8,51486 „	
dieses ist gebunden an Kohlensäure .	6,03307 „	
zu neutralem kohlensaurem Natron (Natriumcarbonat)		14,54793 „
welches weiter bindet Kohlensäure .	6,03307 Grm.	
zu doppelt kohlensaurem Natron (Natriumbicarbonat)		20,58100 „
Lithiumoxyd ist vorhanden	0,07737 Grm.	
welches gebunden ist an Kohlensäure	0,11347 „	
zu neutralem kohlensaurem Lithion (Lithioncarbonat)		0,19061 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure	0,11347 Grm.	
zu doppelt kohlensaurem Lithion (Lithiumbicarbonat)		0,30408 „
Ammoniak ist vorhanden	0,01806 Grm.	
entsprechend Ammoniumoxyd . . .	0,02762 „	
welches bindet Kohlensäure	0,02337 „	
zu neutr. kohlensaur. Ammoniak (Ammoniumcarbonat)		0,05099 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure	0,02337 Grm.	
zu dopp. kohlensaur. Ammoniak (Ammoniumbicarbonat)		0,07436 „
Magnesia ist vorhanden im unlöslichen Antheile des Rückstandes	1,88279 Grm.	
diese bindet Kohlensäure	2,07106 „	
zu neutr. kohlensaurer Magnesia (Magnesiumcarbonat)		3,95385 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure	2,07106 Grm.	
zu dopp. kohlensaur. Magnesia (Magnesiumbicarbonat)		6,02491 „

Kalk ist vorhanden im unlöslichen Antheile des Rückstandes . . . . 2,69031 Grm.
dieser bindet Kohlensäure . . . . . 2,11315 „
zu neutralem kohlensaurem Kalk (Calciumcarbonat) . 4,80346 Grm.
und weiter zu binden vermag Kohlensäure 2,11315 Grm.
zu doppelt kohlensaurem Kalk (Calciumbicarbonat) . 6,91661 „

Eisenoxydul ist vorhanden . . . . . 0,33192 Grm.
dieses bindet Kohlensäure . . . . . 0,20272 „
zu neutr. kohlensaurem Eisenoxydul (Ferrocarbonat) . 0,53464 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure 0,20272 Grm.
zu dopp. kohlensaurem Eisenoxydul (Ferrobicarbonat) 0,73736 „

Manganoxydul ist vorhanden . . . . 0,08206 Grm.
dieses bindet Kohlensäure . . . . . 0,05075 „
zu neutralem kohlensaurem Manganoxydul (Mangancarbonat) . . . . 0,13281 „
und weiter zu binden vermag Kohlensäure 0,05075 Grm.
zu doppelt kohlensaurem Manganoxydul (Manganbicarbonat) . . . . 0,18356 „

Phosphorsäure ist vorhanden . . . . 0,03561 Grm.

Thonerde ist vorhanden . . . . . . 0,02773 „
welche erfordern würde 0,0383 Grm. Phosphorsäure zur Bildung des neutralen Salzes, sonach müssen die beiden als zu einem basischen Salze verbunden angesehen werden und liefern basisch phosphorsaure Thonerde (bas. Aluminiumphosphat) . . . . 0,06334 „

Kieselerde ist vorhanden frei . . . . 0,77645 „

Kohlensäure ist vorhanden im Ganzen . 53,00820 Grm.
Hiervon ist gebunden:

an Natriumoxyd	6,03307	„
„ Lithiumoxyd	0,11347	„
„ Ammoniumoxyd . . .	0,02337	„
„ Magnesiumoxyd . . .	2,07106	„
„ Calciumoxyd	2,11315	„
„ Eisenoxydul	0,20272	„
„ Manganoxydul . . .	0,05075	„

somit ist in Summa gebunden von Kohlensäure zu neutralen kohlensauren Salzen . . 10,60759 Grm.
und zu doppelt kohlensauren Salzen also halb gebunden ist eben so viel Kohlensäure, d. i. . 10,60759 Grm.
somit bleibt völlig frei Kohlensäure . . . . 31,79302 „
was entspricht 16126,63 Ccm. bei 760 Mm. Barometerstand und 0° oder für die Quellentemperatur = 10,3° berechnet = 16728,67 Ccm.

Untersuchung der Quellengase.

Die aus der Quelle frei aufsteigenden Gase wurden in mehreren wohl verschliessbaren Fläschchen aufgefangen und volumetrisch auf ihren Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff untersucht; hierbei wurden gefunden in 89,72 Ccm., reducirt auf 0° und 760 Mm. Barometerstand, 84,19 Ccm. Kohlensäure, 1,72 Ccm. Sauerstoff und 3,81 Ccm. Stickstoff (neben welchen jedoch eine Spur eines nicht bestimmbaren Kohlenwasserstoffs nachgewiesen werden konnte).

Hieraus berechnen sich für 1000 Ccm. des Gasgemenges:

938,47 Ccm. Kohlensäure,
19,17 „ Sauerstoff,
42,46 „ Stickstoff (nebst Spur eines Kohlenwasserstoffs).

Die aus obigen Berechnungen sich ergebenden Salze entsprechen, wenn die kohlensauren Salze als neutrale berechnet werden, bei Einsetzung des Eisengehaltes als Eisenoxyd und Abrechnung des flüchtigen kohlensauren Ammoniaks eine Gesammtsumme . . . . . . 90,85672 Grm.
während die directe Rückstandbestimmung ergab . . . . 91,86193 „

Die sich hieraus ergebende Differenz von + 1,00521 Grm. ist einerseits auf Rechnung des Vorhandenseins von organischer Substanz, andererseits auf Rechnung der in unbestimmbaren Quantitäten vorhandenen Bestandtheile zu setzen und kann als Maass der organischen Substanz angenommen werden.
Die berechnete Menge der löslichen Salze beträgt . . . . 80,86516 Grm.
die berechnete Menge der unlöslichen Salze beträgt . . . . 10,26455 „
während die directe Bestimmung für erstere 80,86442 „
für letztere . . . . 11,19035 „
ergab, woraus sich entnehmen lässt, dass die Hauptmenge der vorhandenen organischen Substanz in dem in Wasser unlöslichen Theile des Verdampfungsrückstandes des Wassers sich findet.

Die berechnete Menge der feuerbeständigen Sulfate unter Zurechnung der Phosphorsäure und der Kieselerde, bei Annahme basischer Salze des Eisenoxyds und der Thonerde beträgt 103,30013 Grm., während die directe Bestimmung 103,02188 Grm. an Sulfaten ergab.

Gesammt-Uebersicht.

Quellentemperatur 10,3°; spec. Gewicht bei 20,6° = 1,0085.

In 10000 Grm. Wasser sind enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als neutrale Carbonate berechnet:

Kaliumsulfat (schwefelsaures Kali)	0,49262	Grm.
Natriumsulfat (schwefelsaures Natron)	47,15345	„
Calciumsulfat (schwefelsaurer Kalk)	0,14899	„
Natriumnitrat (salpetersaures Natron)	0,12355	„
Natriumchlorid (Chlornatrium)	17,11257	„
Magnesiumchlorid (Chlormagnesium)	0,77146	„
Natriumcarbonat (kohlensaures Natron)	14,54793	„
Lithiumcarbonat (kohlensaures Lithium)	0,19061	„
Ammoniumcarbonat (kohlensaures Ammon) [1]	0,05099	„
Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk)	4,80347	„
Magnesiumcarbonat (kohlensaure Magnesia)	3,95385	„
Ferrocarbonat (kohlensaures Eisenoxydul)	0,53464	„
Manganocarbonat (kohlensaures Manganoxydul)	0,13281	„
Bas. Aluminiumphosphat (bas. phosph. Thonerde)	0,06334	„
Kieselerde	0,77645	„
Organische Substanz	1,00521	„
Arsen	Spuren	
Borsäure	Spuren	
Brom	Spuren	
Strontianerde	Spuren	
Halb gebundene Kohlensäure	10,60759	„
Freie Kohlensäure	31,79302	„
welche entspricht bei 10,3° u. 760 Mm. Barometerstand	16728,67	Ccm.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

Kaliumsulfat	0,49262	Grm.
Natriumsulfat	47,15345	„
Calciumsulfat	0,14899	„

[1]) Nebst Spuren von Methylamin.

Natriumnitrat	0,12355 Grm.
Natriumchlorid	17,11257 „
Magnesiumchlorid	0,77146 „
Natriumbicarbonat	20,58100 „
Lithiumbicarbonat	0,30408 „
Ammoniumbicarbonat . . .	0,07436 „
Calciumbicarbonat	6,91661 „
Magnesiumbicarbonat . . .	6,02491 „
Ferrobicarbonat	0,73736 „
Manganobicarbonat . . .	0,18356 „
Bas. Aluminiumphosphat .	0,06334 „
Kieselerde	0,77645 „
Organische Substanz . . .	1,00521 „
Arsen	Spuren
Borsäure	Spuren
Brom	Spuren
Strontianerde	Spuren
Freie Kohlensäure	31,79302 „

welche entspricht 16728,67 Ccm. bei 10,3° und 760 Mm. Barometerstand,

oder ausgedrückt in Milligrammen pro 1 Liter:

Kaliumsulfat	49,262	Kaliumsulfat	49,262
Natriumsulfat	4715,345	Natriumsulfat	4715,345
Calciumsulfat	14,899	Calciumsulfat	14,899
Natriumnitrat	12,355	Natriumnitrat	12,355
Natriumchlorid	1711,257	Natriumchlorid	1711,257
Magnesiumchlorid	77,146	Magnesiumchlorid	77,146
Natriumcarbonat	1454,793	Natriumbicarbonat	2058,100
Lithiumcarbonat	19,061	Lithiumbiearbonat	30,408
Ammoniumcarbonat	5,099	Ammoniumbicarbonat	7,436
Calciumcarbonat	480,346	Calciumbicarbonat	691,661
Magnesiumcarbonat	395,385	Magnesiumbicarbonat	602,491
Ferrocarbonat	53,464	Ferrobicarbonat	73,736
Manganocarbonat	13,281	Manganobicarbonat	18,356
Bas. Aluminiumphosphat	6,334	Bas. Aluminiumphosphat	6,334
Kieselerde	77,645	Kieselerde	77,645
Organische Substanz	100,521	Organische Substanz	100,521
Halb geb. Kohlensäure	1060,759	Freie Kohlensäure	3179,302
Frei Kohlensäure	3179,302		

Prag, April 1879.

Ueber die Verbindungen des Chlorlithiums und des Chlormagnesiums mit Alkoholen;

von

S. E. Simon.

Graham[1]) hat zuerst (1827) durch Einwirkung von Alkohol auf wasserfreie Chloride krystallisirte Verbindungen erhalten, in welchen er eine durch ein einfaches Aequivalentverhältniss sich ausdrückende Quantität von Alkohol ermittelt und deshalb diese Körper als chemische Verbindungen des Alkohols mit jenen Chlormetallen bezeichnet hat.

Das Salz, welches er zuerst mit dem Alkohol verbunden, war das so leicht zerfliessliche Chlorcalcium, welches sich bekanntlich auch mit Wasser vereinigt und in Verbindung mit demselben krystallisirt. Er stellte ferner Verbindungen dar von Chlormangan und Chlorzink, sowie auch von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurer Kalkerde mit dem Alkohol.

Der Alkohol vertritt nach Graham's Auffassung in den von ihm dargestellten Verbindungen (von ihm Alkoholate genannt) die Stelle des Krystallwassers.

Die Existenz dieser Verbindungen wurde von Einbrodt[2]) bezweifelt. Derselbe untersuchte die durch Einwirkung von Alkohol auf wasserfreies Magnesiumnitrat entstehenden Verbindungen, fand die Zusammensetzung nicht constant und glaubte nach diesen seinen Beobachtungen das Bestehen der Graham'schen Alkoholverbindungen, welches bereits früher von Berzelius[3]) als nicht ganz sicher angesehen worden ist, in Zweifel ziehen zu müssen. Diese Zweifel wurden indessen durch Chodnew's[4]) Beobachtungen im Wesentlichen gehoben, und es wurde die Auffassung von Graham bezüglich des Bestehens bestimmter derartiger Verbindungen durch

[1]) Pogg. Ann. **15**, 150.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 115.
[3]) Berz. Jahresber. 1828, S. 259.
[4]) Ann. Chim. Phys. **71**, 241.

die bald darauf folgende Auffindung anderer derartiger Alkoholate bestätigt. Die betreffenden Arbeiten sind von Levy[1]), Robiquet[2]), de Luynes[3]) und Bauer[4]) ausgeführt worden.

Ueberblickt man die Reihe der bisher dargestellten Verbindungen von Alkohol mit Salzen, so stellt es sich heraus, dass jene Salze zu der Klasse der im Wasser leicht löslichen und zugleich mit Krystallwasser sich vereinigenden gehören.

In Anbetracht dieses Umstandes habe ich bei meiner Untersuchung das Augenmerk auf diese Gruppe von Salzen gerichtet und dabei Resultate erzielt, welche dazu beitragen, den Satz zu verallgemeinern, dass solche Salze an Stelle des Krystallwassers Alkohole aufzunehmen im Stande sind.

Die von mir dargestellten, nachstehend beschriebenen Alkoholate, welche ich als das vorläufige Resultat meiner Untersuchungen bezeichne, sind die Verbindungen des Chlorlithiums und Chlormagnesiums mit Aethyl- und Methylalkohol.

Alkoholate des Chlorlithiums.

Von den Chloriden der Alkalien ist das Chlorlithium das am leichtesten zerfliessliche und in Wasser leichtest lösliche Chlorid, welches auch bekanntlich Hydratwasser aufzunehmen im Stande ist. Es entfernt sich in dieser Beziehung namhaft von dem Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcäsium; ihm nähert sich das Chlorrubidium.

Die Darstellung des reinen wasserfreien Chlorlithiums hat seine Schwierigkeit. Ich fand folgenden Weg für diesen Zweck recht geeignet: Kohlensaures Lithium wird in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit etwas Ammoniak versetzt, um geringe Mengen des darin oft enthaltenen Eisenoxyds abzuscheiden, und die Lösung nun mit so viel reinem Sal-

---

1) Ann. Chim. Phys. [3] **16**, 309.
2) Lieb. Jahresber. 1854, S. 559.
3) Dies. Journ. **80**, 503.
4) Daselbst **80**, 361.

miak vermischt, dass etwa gleiche Aequivalente beider Salze sich in Lösung befinden. Die filtrirte Lösung wird nun zur Trockne eingedampft, das erhaltene Salz dann zur Beseitigung des Krystallwassers von Chlorlithium während einiger Zeit in einem Luftbade auf eine 100° etwas übersteigende Temperatur erhitzt und nach völligem Austrocknen in eine bedeckte Platinschale gebracht. Diese wird alsdann durch eine kräftige Gasflamme (zweckmässig ist ein Gasgebläse) langsam zum Glühen gebracht, wobei der Salmiak entweicht und das Chlorlithium wasserfrei zurückbleibt. Dieser Weg empfiehlt sich aus dem Grunde, weil durch Erhitzen des wasserhaltigen Chlorids, ähnlich wie beim wasserhaltigen Chlormagnesium, das Hydratwasser in der Hitze das Chlorid zerlegt.

Das mit diesen Vorsichtsmaassregeln dargestellte Chlorlithium ist eine leicht schmelzbare Masse, die nach dem Erkalten einen krystallinisch blättrigen, in Wasser völlig und leicht löslichen Kuchen bildet. — Mit diesem Materiale wurde zunächst das

Aethylalkoholat

in folgender Weise bereitet:

Reiner, durch Destillation mit Natriummetall von den letzten Spuren anhaftenden Wassers befreiter Aethylalkohol wird in ein weites, durch einen weichen Kork luftdicht abgeschlossenes Reagenzglas gebracht, und in den Alkohol das in kleine Stücke zertheilte Chlorid nach und nach eingetragen.

Die Vereinigung beider Körper erfolgt unter so starker Erwärmung, dass auf eine Abkühlung mit Wasser Bedacht genommen werden muss. Man fügt das Chlorid dem Alkoholate in solchen Mengen zu, als bei der Siedetemperatur der Lösung davon aufgenommen wird.

Die so erhaltene, etwas durch Lithiumoxyd getrübte Flüssigkeit lässt man in der Wärme durch Absetzen sich klären und sie sodann (am besten in einem grossen Wasserbade) langsam erkalten. Wegen der Löslichkeit des Alkoholats in überschüssigem Alkohol ist man meistens benöthigt,

die für die Krystallisation erforderliche Abkühlung durch Eis oder eine Kältemischung zu bewirken. — Durch diese Procedur erhält man in der abgeklärten Flüssigkeit Krystallkrusten des Alkoholats. Um dieselben zu isoliren, giesst man die trübe Mutterlauge ab, schabt die feste Masse aus dem Glase heraus, presst sie schnell mit Fliesspapier ab und bringt sie dann in ein gut verschliessbares Glas.

Die so dargestellte Verbindung bildet farblose, durchsichtige, prismatische, fettglänzende Krystallaggregate. Dieselben sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Partikel derselben auf Wasser gebracht, schwimmen auf der Oberfläche und gerathen, indem sie sich lösen, in heftig drehende Bewegung.

Die Substanz hat den adstringirenden Geschmack des Chlorlithiums.

Die Analyse dieses Körpers wurde auf zwei verschiedene und zu dem gleichen Resultate führende Weisen ausgeführt: einerseits durch Erhitzen einer gewogenen Quantität der Substanz bis zur Verflüchtigung des gebundenen Alkohols, andererseits durch Ermittelung des Chlorgehalts einer gekannten Menge der gedachten Verbindung.

Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

1,479 Grm. Substanz hinterliessen 0,276 Grm. trocknes Chlorlithium, entsprechend 15,60 % Chlor.

1,440 Grm. Substanz hinterliessen 0,273 Grm. trocknes Chlorlithium, entsprechend 15,88 % Chlor.

Bei der zweiten Art der Analyse, wobei das Chlor durch Silberlösung bestimmt wurde, ergaben:

1,361 Grm. Substanz 0,858 Grm. Chlorsilber, entsprechend 15,58 pCt. Chlor.

Hieraus berechnet sich die atomistische Zusammensetzung $LiCl + 4 (C_2H_5OH)$, welche Verbindung 15,67 % Chlor erfordert.

Dieses Alkoholat enthält die gleichen Atome Aethylalkohol, als das Hydrat Wasseratome enthält.

Chlorlithiummethylat.

Der Methylalkohol verbindet sich, wie der Aethylalkohol, unter starker Erwärmung mit dem Chlorlithium und bildet

damit eine krystallisirbare Verbindung. Die Reindarstellung derselben bietet aber ungleich grössere Schwierigkeiten, als die Darstellung der entsprechenden Aethylverbindung.

Zur Gewinnung derselben wird in sorgfältig durch Destillation mit metallischem Natrium entwässerten Methylalkohol das Chlorlithium wiederum in Gestalt kleiner Stückchen eingetragen, wobei die Vereinigung unter starker Erhitzung erfolgt. Die gesättigte, etwas festes Chlorlithium enthaltende Flüssigkeit wird nach klarem Abgiessen auf — 15° bis 16° erkaltet, wobei sich nun erst Krystalle bilden, die in der Mutterlauge leicht zerfliessen und bei gewöhnlicher Temperatur schnell schmelzen. Um sie trocken darzustellen, giesst man die Mutterlauge von den' Krystallen ab und presst letztere schnell zwischen Fliesspapier.

Die so bereitete krystallinische Masse ist höchst zerfliesslich und sehr leicht schmelzbar, so dass sie bei warmer Lufttemperatur sogar eine Flüssigkeit bildet.

Ihre Zusammensetzung wurde durch Ermittelung des Chlorgehaltes bestimmt, wobei sich folgendes Resultat ergab:

2,167 Grm. Substanz lieferten 2,264 Grm. Chlorsilber, entsprechend 25,82 % Chlor.

1,222 Grm. Substanz lieferten 1,281 Grm. Chlorsilber, entsprechend 25,91 % Chlor.

Hieraus ergiebt sich die Formel: $LiCl + 3 (CH_3OH)$, nach welcher die Menge des Chlorgehaltes sich auf 25,63 % beziffert.

Chlormagnesiumalkoholat.

Das für diese und die folgende Verbindung erforderliche wasserfreie Chlormagnesium wurde durch Glühen des völlig getrockneten Doppelsalzes von Chlormagnesium und Salmiak hergestellt.

Obschon bei dieser Procedur alle Vorsichtsmaassregeln beachtet worden sind, konnte doch nur ein Schmelzkuchen des Chlorids erhalten werden, welcher zwar nicht erhebliche, aber doch immerhin wahrnehmbare Mengen von Magnesia (in Alkohol unlöslich) hinterliess.

Bei der Herstellung dieser Verbindung wurde im Uebrigen in analoger Weise, wie bei der Lithiumverbindung, ver-

fahren. In reinem wasserfreien Alkohol wurde das zerstückelte Chlormagnesium portionsweise eingetragen, und die dabei auftretende starke Erwärmung durch Abkühlung vermindert. Zu hohe Temperatur nämlich bewirkt leicht, wie auch bei der Lithiumverbindung, eine Zersetzung unter Abscheidung von Oxyd. Die bei mässiger Erwärmung noch einen unlöslichen Bodensatz von Chlormagnesium enthaltende Flüssigkeit wird durch Absetzenlassen von der stets sich aussondernden Magnesia befreit und sodann, etwa durch Wasser, auf die Lufttemperatur erkaltet.

Am Rande des Gefässes entstehen dann fett glänzende Krystallaggregate, die im Wasser sich leicht lösen und an der Luft schnell zerfliessen. Auch sie gerathen, auf Wasser gebracht, in die oben erwähnte kreisende Bewegung. Im Uebrigen zeigt dieses Salz den Charakter des bekanntlich leicht zerfliesslichen Chlormagnesiums.

Die Analyse wurde durch Ermittlung der Menge des Chlorsilbers ausgeführt, welche sich aus der Lösung einer bekannten Menge des Alkoholats mit Silbernitrat abgeschieden hatte. Dabei ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

1,149 Grm. Substanz lieferten 0,885 Grm. Chlorsilber, entsprechend 19,04 % Chlor, 0,339 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 6,38 % Magnesium.

0,941 Grm. Substanz lieferten 0,710 Grm. Chlorsilber, entsprechend 18,68 % Chlor, 0,277 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 6,36 % Magnesium.

Demnach berechnet sich die Formel:

$$MgCl_2 + 6\,(C_2H_5OH).$$

Diese Verbindung erfordert:

Chlor	19,13
Magnesium	6,46

Chlormagnesiummethylat.

Der Darstellung des Chlormagnesiummethylats treten, wie auch der Bereitung des Chlorlithiummethylats, entschieden grössere Schwierigkeiten, als der Herstellung der entsprechenden Aethylate entgegen. Dieselben beruhen in der geringeren Neigung der Methylate, zu krystallisiren und auf diese Weise sich von den Mutterlaugen zu isoliren. Eine

andere Schwierigkeit hat ihren Grund in der leichten Zersetzbarkeit dieser Methylate. Bei denselben macht sich nämlich durch Erwärmen eine Einwirkung des Alkohols auf das Chlorid geltend, wobei sich unter Abscheidung von Oxyd Chlormethyl bildet. Bei Vermeidung zu starker Erwärmung indessen kann man diesen Nebenprocess doch derart einschränken, dass die bezügliche Verbindung in Aggregaten, wenn auch von kleinen Krystallen, darstellbar ist, die sich nun durch Abpressen mit Fliesspapier isoliren lassen.

Auf diese Weise erhielt ich das Magnesiummethylat als eine in Blättern krystallisirende, fettglänzende, weiche und sehr zerfliessliche Masse, deren Zusammensetzung durch Ermittelung ihres Chlorgehaltes, so wie ihres Gehaltes an Magnesia, festgestellt worden ist.

Dabei ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

0,481 Grm. Substanz lieferten 0,465 Grm. Chlorsilber, entsprechend 23,92 % Chlor, 0,185 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 8,30 % Magnesium.

0,329 Grm. Substanz lieferten 0,319 Grm. Chlorsilber, entsprechend 23,97 % Chlor, 0,124 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 8,16 % Magnesium.

Hieraus ergiebt sich annäherungsweise die Zusammensetzung:

$$Mg\,Cl_2 + 6\,(CH_3\,OH),$$

welche Verbindung erfordert:

Chlor	24,73 %
Magnesium	8,36 „

Ausser den oben beschriebenen Chloridalkoholaten habe ich auch noch Alkoholate von Bromverbindungen, so vom Bromcadmium, ferner Alkoholate der Chloride von Schwermetallen, wie des Chlorzinks und Chlorkupfers, auch deren Bromide, hergestellt.

Die Beschreibung dieser Verbindungen werde ich mit der Darlegung der Resultate einer Untersuchung über die Alkoholverbindungen von salpetersauren Salzen mittheilen, welche bis jetzt noch nicht zum Abschluss gekommen ist.

Berlin, im Juni 1879.

Elektrolytische Versuche;

vorläufige Mittheilung

von

E. Drechsel.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass gewisse, im lebenden Organismus beobachtete chemische Umwandlungen nicht lediglich auf Oxydations- oder Reductionsprocessen beruhen, sondern auf beiden, habe ich mich bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, welche gestattet, in ein und derselben Flüssigkeit Oxydation und Reduction in schneller Aufeinanderfolge vorzunehmen. Zu diesem Ziele bin ich gelangt, indem ich in die betreffende Lösung die beiden Elektroden einer Batterie von 4—6 Grove'schen Elementen eintauchte und mit Hülfe eines in die Leitung eingeschalteten, selbstthätigen Commutators die Stromrichtung in der Flüssigkeit fortwährend änderte. Jede Elektrode war demnach bald positiv, bald negativ, und an ihrer Oberfläche trat daher bald Sauerstoff, bald Wasserstoff in statu nascendi auf, welche sodann ihre eigenthümliche Wirkung auf die in der Lösung befindlichen Substanzen äussern konnten. Gleich die ersten Versuche mit dieser Methode gaben mir bemerkenswerthe Resultate, welche ich im Folgenden kurz andeuten will, während ich mir die weitere Fortsetzung derselben und die nähere Darlegung meiner eigentlichen Ziele für später vorbehalte. Ich unterwarf zunächst eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak (die gewöhnliche, als Reagens benutzte, welche also auch carbaminsaures Ammoniak enthält) in der angegebenen Weise der Elektrolyse unter Anwendung von Platinelektroden; die Gasentwicklung an letzteren war lebhaft, eine Temperaturerhöhung machte sich nicht bemerklich, und als nach ca. 8 stündiger Dauer des Versuchs die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft wurde, krystallisirte ein Salz in schönen, weissen Nädelchen heraus. Dasselbe

enthält sehr viel Platin (64,69 %) und ist ein Salz einer Platinbase; seine Zusammensetzung konnte indessen wegen Mangels an Material noch nicht endgültig festgestellt werden. Seine Lösung giebt mit concentrirter Salzsäure einen hellgrünen, mit Salpetersäure einen himmelblauen krystallinischen Niederschlag. Hiernach löst sich also das Platin unter den angegebenen Versuchsbedingungen ganz erheblich in kohlensaurem Ammoniak auf, in 10 Stunden etwa 0,1 Grm. Als darauf zur Controle eine Lösung des genannten Ammonsalzes auf gewöhnliche Art und Weise der Elektrolyse unterworfen wurde, fand es sich, dass die Flüssigkeit, welche sich während des Versuchs sehr stark erhitzt hatte, gar kein Platin gelöst enthielt, und dass nur eine ganz geringe Wanderung von Platin (ca. 0,002 Grm.) von der Anode zur Kathode stattgefunden hatte.

Nach diesen Ergebnissen musste sich die Frage aufdrängen, ob nicht auch die Schnelligkeit, mit welcher der Stromwechsel erfolgt, von Einfluss auf das Endresultat sein werde, und in der That zeigte es sich, dass bei langsamem Gange des Commutators die Temperatur der Flüssigkeit steigt, ohne dass sich jedoch ein Niederschlag abschiede, während bei gleichzeitiger Abkühlung unter diesen Umständen ein reichlicher krystallinischer Niederschlag entsteht, welcher ebenfalls ein Salz einer Platinbase darstellt, aber weniger Platin (38,6 %) enthält, als die erst beschriebene Verbindung, auch mit concentrirter Salzsäure kein hellgrünes Krystallpulver, sondern fast farblose, mikroskopische Nädelchen giebt.

Schliesslich möchte ich noch eine Beobachtung erwähnen, welche zeigt, dass die neue Methode der Elektrolyse auch bei organischen Substanzen interessante Resultate zu geben verspricht. Als nämlich eine mit phosphorsaurem Natron versetzte Traubenzuckerlösung elektrolysirt wurde unter Anwendung sehr grosser Platinelektroden, welche durch eine Scheibe Filtrirpapier vor gegenseitiger Berührung geschützt waren, fand sich nach Beendigung des Versuchs das Platin an den Stellen, wo das Papier aufgelegen hatte, mit einem

bräunlichen, durchscheinenden, sich leicht in grossen Blättern ablösenden Ueberzuge bedeckt, welcher beim Verbrennen erhebliche Mengen Platin zurückliess, dessen eigentliche Natur aber erst noch durch weitere Versuche ergründet werden muss.

Leipzig, im September 1879.

Die obigen, höchst interessanten Beobachtungen Drechsel's legen die Frage nahe, wie Salze und Salzlösungen anorganischer und organischer Säuren sich gegen kräftige galvanische Ströme bei raschem Polwechsel verhalten, ob z. B. in der wässrigen Lösung von essigsaurem Kali Zersetzung ohne gleichzeitige Oxydation erfolgt etc. Da Professor Drechsel seine Arbeit nach dieser Richtung hin nicht auszudehnen beabsichtigt, so habe ich mir vorgenommen, meine früheren elektrolytischen Versuche wieder aufzunehmen, und das Verhalten einer Reihe von Salzen gegen den galvanischen Strom unter raschem Pol- resp. Stromwechsel zu studiren. H. Kolbe.

Ueber einige Derivate der Propionsäure;

von

B. Freytag.

(Vorläufige Mittheilung.)

Erhitzt man Sulfoharnstoff und Monochlorpropionsäureäther im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf ca. 100° im Wasserbade, so krystallisirt nach dem Erkalten eine Verbindung aus, welcher nach der Analyse die Zusammensetzung des salzsauren Lactylsulfoharnstoffs zukommt:

$$CS\langle{NH-C_2H_4 \atop NH-CO}.HCl.$$

Mit Platinchlorid giebt die wässrige Lösung eine krystallinische, in Wasser schwer lösliche Doppelverbindung.

Behandelt man den salzsauren Lactylsulfoharnstoff mit Wasser, befreit die nach dem Einengen der Lösung anschiessenden Krystalle sorgfältig von der Mutterlauge und krystallisirt sie mehrere Male aus Wasser oder Alkohol um, so sind sie chlorfrei; der entstandene Körper ist reiner Lactylsulfoharnstoff:

$$CS\left\{{NH-C_2H_4 \atop NH-CO}\right..$$

Der Lactylharnstoff sollte zur Gewinnung der Isosulfocyanpropionsäure dienen; ich stiess dabei aber auf unerwartete Schwierigkeiten. Später bei ausführlicher Beschreibung der Versuche werde ich hierauf zurückkommen.

Sulfoharnstoff wird von Propionsäureanhydrid beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche, mehrfach umkrystallisirt, die Zusammensetzung des Propionylsulfoharnstoffs: $CS\langle{NH_2 \atop NH-C_3H_5O}$ besitzt.

Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung.

Erhitzt man gleiche Moleküle Schwefelcyankalium und α-Monochlorpropionsäureäther im Rohre 4—5 Stunden lang auf 150—160°, so tritt folgende Umsetzung ein:

$$CH_3\text{-}CH\text{-}Cl\text{-}COOC_2H_5 + KSCN = KCl$$
$$+ CH_3\text{-}CHSCN.COOC_2H_5.$$

Der erzeugte Rhodanpropionsäureäther, für sich

nur unter Zersetzung destillirbar, lässt sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen.

Auf analoge Weise erhielt ich auch den Amyläther der Rhodanpropionsäure. Die Beschreibung der Eigenschaften dieser Aether, sowie ihrer Zersetzungsproducte mit Säuren soll später ausführlich folgen; ich erwähne aber schon hier, dass mir die beabsichtigte Darstellung der reinen Sulfocyanpropionsäure aus diesen Aethern nicht gelungen ist.

Weitere Versuche habe ich mit dem aus propionsaurem Kalk dargestellten Diäthylketon begonnen; durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure entsteht eine Oxycapronsäure, welche ich mit der von Frankland und Duppa auf andere Weise gewonnenen zu vergleichen beabsichtige.

Da das genaue Studium der angeführten Verbindungen voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so sehe ich mich zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlasst, um meine Arbeiten ungestört fortsetzen zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1879.

Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole;

in Erwiderung auf Versuche von Herrn Peter Claesson.

In dem am 8. Mai dieses Jahres erschienenen Hefte dieses Journals hat Herr Peter Claesson eine Abhandlung „über die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols" veröffentlicht, in welcher Arbeiten von mir einer so scharfen Kritik ausgesetzt werden, dass ich es mir nicht versagen darf, einige Worte der Abwehr und Richtigstellung darauf zu erwidern.

Meine in Rede stehende Arbeit erschien zuerst als vorläufige Mittheilung in den Berichten der deutschen

chemischen Gesellschaft (Bd. **9**, S. 1334) und später ausführlicher in diesem Journal ([2] **15**, 23). Sie enthält hauptsächlich eine neue Darstellungsweise von Sulfurylchlorid und die Einwirkung dieses Körpers auf eine Reihe von Alkoholen. Ich zeigte, dass durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol der Körper $SO_2{}^{OC_2H_5}_{Cl}$ entsteht, studirte das Verhalten dieses Körpers und fand, dass weitere Mengen von Alkoholen denselben unter Abspaltung von Salzsäure in neutralen Schwefelsäureäther zersetzten. Dieses letztere Resultat hat Herr Peter Claesson nicht erhalten. Derselbe knüpft an diese Abweichung der Versuchsergebnisse eine Polemik, durch welche er, weit über das Maass des Sachlichen hinausgehend, auch die persönliche Zuverlässigkeit des Autors selbst in Frage stellt.

Wenn Jemand, wie Herr Peter Claesson, seine wissenschaftliche Genugthuung wesentlich darin findet, die Arbeiten Anderer einer corrigirenden Revision zu unterwerfen, so muss er vor allen Dingen die von ihm kritisirten Arbeiten genau lesen und dann unter denselben Bedingungen arbeiten, wie diejenigen sind, unter denen die von ihm revidirten Arbeiten ausgeführt wurden. Herr Peter Claesson hat aber diesen selbstverständlichen Pflichten des Kritikers in keiner Weise entsprochen.

Ueber das Aethylschwefelsäurechlorid, oder, wie es Herr Peter Claesson nennt, den Chlorsulfonsäureäther sagt er selbst (S. 246): „Kuhlmann, Williamson und von Purgold haben ihn als Hauptproduct erhalten bei der Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid, M. Müller aus Aethylen und Chlorsulfonsäure und schliesslich Behrend aus Sulfurylchlorid und Alkohol. Ich habe die Methode Müller's als die einfachste angewendet.“ Mit diesem Müller'schen Product der Einwirkung von C_2H_4 auf $SO_2{}^{OH}_{Cl}$ macht Herr Claesson seine Untersuchungen und gelangt zu den Resultaten, die von den meinigen allerdings

abweichen. Er bestätigt vielmehr Müller's[1]) Angaben über die Reactionen des fraglichen Körpers und sagt: „Diesen Aufsatz (den von Müller nämlich) scheint Behrend nicht gekannt zu haben, sonst wäre wohl niemals seine Arbeit zu Tage gefördert worden.“ In meiner Arbeit (dies. Journal [2] **15**) sage ich aber wörtlich auf Seite 30: Das Aethylschwefelsäurechlorid wurde zuerst von Kuhlmann im Jahre 1840 durch Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid dargestellt. Th. von Purgold bezeichnete es später als Chlorschwefelsäureäther und studirte seine Eigenschaften näher. Einen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung erhielt auch Max Müller, indem er Aethylen in Sulfuryloxychlorid leitete, doch hat der von ihm beschriebene Körper so wesentlich andere Eigenschaften, dass die Vermuthung, es liege eine isomere Verbindung vor, wohl berechtigt erscheinen dürfte.“

Nach dem soeben Erörterten ist es wohl unnöthig, näher auf die Claesson'schen Ausführungen einzugehen. Herr Claesson hat unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet, hat sogar andere Körper zur Einwirkung auf einander in Händen gehabt, als ich, und hat daher andere Producte erhalten, was eben durchaus nicht wunderbar ist.

Halle a/S., im September 1879.

Dr. Paul Behrend.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 227.

Ueber die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen;

von

E. Schulze und **J. Barbieri.**

Die in den Samen abgelagerten Eiweissstoffe spielen bekanntlich eine wichtige Rolle während des Keimungsprocesses; sie dienen, ebenso wie die neben ihnen sich vorfindenden stickstofffreien Substanzen (Stärkemehl, fettes Oel etc.) zur Ernährung des aus dem Embryo sich entwickelnden Keimlings, welcher anfangs nicht die Fähigkeit besitzt, auf Kosten von Kohlensäure und Wasser organische Substanz zu produciren.

Ueber die Umwandlungen, welche diese Reservestoffe während der Keimung erleiden, hat man sich Aufschluss zu verschaffen gesucht, indem man Samenkörner von bekannter Zusammensetzung keimen liess und nach einiger Zeit wieder untersuchte.

Die ersten in solcher Weise ausgeführten Arbeiten haben hauptsächlich über die Umwandlungen der stickstofffreien Reservestoffe Aufschluss gegeben. Es wurde nachgewiesen, dass der Gehalt an Stärkemehl und fettem Oel in den keimenden Samen fortwährend abnimmt, dass statt derselben Zucker, Dextrin, Cellulose etc. auftreten; dass gleichzeitig unter Mitwirkung des von aussen aufgenommenen Sauerstoffs beträchtliche Quantitäten von Kohlensäure und Wasser gebildet werden, welche wohl ohne Zweifel durch Oxydation stickstofffreier Substanzen entstehen.

Ueber die Metamorphosen der stickstoffhaltigen Samenbestandtheile dagegen haben die ältesten Untersuchungen — z. B. diejenigen von Boussingault über die Keimung der Maiskörner, von Peters über die Keimung der Kürbissamen — fast gar keinen Aufschluss geliefert; höchstens liess sich aus den bei der Analyse der Keimlinge erhaltenen Zahlen der Schluss ableiten, dass ein Theil der unlöslichen Eiweisskörper während der Keimung in Lösung übergeführt werde. Später hat man aber in vielen Keim-

pflanzen ein Product nachgewiesen, welches unzweifelhaft einem Zerfall von Eiweissstoffen entstammt, nämlich das Asparagin. Die von Hartig, Beyer u. A. schon vor längerer Zeit darüber gemachten Beobachtungen sind neuerdings namentlich von Pfeffer[1]) ergänzt worden. Auch hat Sachsse[2]) eine Methode angegeben, welche zur quantitativen Bestimmung dieses Amids in den Keimlingen verwendet werden kann. Sie gründet sich darauf, dass Asparagin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sehr rasch und vollständig unter Wasseraufnahme in Asparaginsäure und Ammoniak zerfällt. Aus der Menge des letzteren (welche sich nach Sachsse's Vorschlage mit Hülfe des Knop'schen Azotometers bequem bestimmen lässt) kann man die vorhanden gewesene Asparaginmenge berechnen — vorausgesetzt, dass nicht neben Asparagin andere Körper sich vorfanden, welche gleichfalls beim Erhitzen mit Säuren unter Bildung von Ammoniaksalzen zersetzt werden.

In besonders grosser Menge tritt das Asparagin bei der Keimung der Papilionaceen auf, z. B. in den Bohnen-, Erbsen-, Wicken- und Lupinenkeimlingen. Sachsse[3]) fand in den aus 100 Thln. lufttrockner Erbsen erhaltenen Keimlingen nach 15tägiger Keimung 2,50—2,68 Thle., nach 24tägiger Keimung 6,94—7,04 Thle. Asparagin vor. In Lupinenkeimlingen beträgt nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns in Verbindung mit W. Umlauft[4]) ausführte, der Asparagingehalt nach 12tägiger Keimung etwa 20 pCt., nach 15tägiger Keimung 25 pCt. der Trockensubstanz. Die betreffenden Zahlen wurden nach der oben erwähnten Sachsse'schen Methode erhalten; die aus den wässrigen Extracten der Lupinenkeimlinge durch Krystallisation abscheidbaren Asparaginmengen blieben aber nur um 1—2 pCt. hinter den nach Sachsse's Verfahren gefundenen zurück — was man als einen Beweis dafür betrachten kann, dass dieses

---

[1]) Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **8**, 530.
[2]) Landwirthsch. Versuchsstationen **16**, 61.
[3]) Daselbst **17**, 88.
[4]) Landw. Jahrbücher **5**, 849.

Verfahren wirklich richtige Zahlen liefert, und dass in den Lupinenkeimlingen andere, durch Salzsäure unter Ammoniakabspaltung zersetzbare Körper neben dem Asparagin höchstens in ganz geringer Menge vorhanden sind.

Das Asparagin war lange Zeit hindurch das einzige Eiweisszersetzungsproduct, dessen Auftreten in Keimpflanzen man beobachtet hatte. Im Jahre 1874 entdeckte aber v. Gorup-Besanez[1]), dass in den Wickenkeimlingen neben Asparagin Leucin als constantes Product vorkommt.

In manchen Keimlingen hat man vergeblich nach Asparagin gesucht, so z. B. in denen vom Kürbis. Als Dessaignes und Chantard[2]) einen aus solchen Keimlingen dargestellten wässrigen Extract auf ein geringes Volum verdunsteten und zur Krystallisation hinstellten, erhielten sie keine Ausscheidung von Asparagin; zu demselben Resultat gelangten Sabanin und Laskovsky[3]). Auch Pfeffer vermochte vermittelst einer zum mikrochemischen Nachweis des Asparagins im Pflanzengewebe geeigneten Methode[4]) den genannten Stoff nicht in den Kürbiskeimlingen aufzufinden.

Einige von Sabanin und Laskovsky mitgetheilte Beobachtungen deuteten schon darauf hin, dass in den Kürbiskeimlingen statt des Asparagins ein anderes Eiweisszersetzungsproduct enthalten sei. Um die Asparaginmenge zu bestimmen, welche in solchen Keimlingen in maximo enthalten sein konnte, wendeten die genannten Forscher die früher beschriebene Sachsse'sche Methode an: sie bestimmten die Ammoniakmenge, welche beim Kochen eines Keimpflanzenextractes mit Salzsäure sich bildete. Dieselbe betrug bei 17tägigen Keimpflanzen 0,51 pCt. der Keimpflanzen-Trockensubstanz. Wäre dieses Ammoniak ausschliesslich aus Asparagin abgespalten worden, so hätten die Keimpflanzen etwa 4 pCt. dieses Stoffs enthalten müssen; in diesem Falle hätten sich aber höchst wahrscheinlich aus

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 146.

[2]) Gmelin's Handbuch der Chemie **5**, 359.

[3]) Landw. Versuchsstationen **18**, 405.

[4]) Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **8**, 560.

den Extracten Asparaginkrystalle gewinnen lassen. Denn das Asparagin ist ausgezeichnet durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit; die Extracte aus asparaginhaltigen Pflanzen liefern nach unseren Erfahrungen nach dem Eindunsten auf ein geringes Volum fast immer Asparaginkrystalle, auch wenn der Gehalt des Rohmaterials an diesem Stoff nur wenige Procente beträgt.[1]) Da nun im vorliegenden Falle die Abscheidung nicht gelang, so konnte man vermuthen, dass die Kürbiskeimlinge statt des Asparagins ein anderes durch Salzsäure zersetzbares Amid enthalten.

Die einzige derartige Substanz, welche bisher ausser Asparagin in den Pflanzen vorgefunden wurde, ist ein Amid der Glutaminsäure; dasselbe findet sich nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns in Verbindung mit A. Ulrich[2]) ausführte, in den Runkelrüben. Es liess sich nicht durch Krystallisation gewinnen, weil es vermuthlich zu leicht löslich in Wasser und daher von den beigemengten Substanzen nicht zu trennen ist; aus dem zuvor mit Salzsäure gekochten Rübensafte konnte aber die beim Zerfall der genannten Verbindung entstandene Glutaminsäure durch Ausfällung mit Bleiacetat und Alkohol abgeschieden werden. Wie das im Saft ursprünglich vorhandene Glutaminsäureamid zusammengesetzt ist, lässt sich nicht mit Sicherheit angeben; es ist aber wohl das Wahrscheinlichste, dass dasselbe eine dem Asparagin analoge Verbindung, also Glutamin $= C_5H_8NO_3\text{-}NH_2$ ist; und mit diesem Namen wollen wir es im Folgenden stets bezeichnen.

Da nun bekanntlich Glutaminsäure als constantes Product neben Asparaginsäure entsteht, wenn man Eiweissstoffe durch Kochen mit Säuren oder mit Barytwasser zersetzt, so lag die Vermuthung nahe, dass in den Kürbiskeimlingen statt des Asparagins oder neben demselben Glutamin als Eiweisszersetzungsproduct entstehe.

---

[1]) Ist die vorhandene Asparaginmenge sehr gering, so empfiehlt es sich, die Extracte, ehe man sie zur Krystallisation eindampft, durch Ausfällen mit Bleiessig zu reinigen, oder sie der Dialyse zu unterwerfen und nur das Diffusat einzudunsten.

[2]) Landw. Versuchsstat. **20**, 193.

Der Befund bestätigte die Richtigkeit dieser Vermuthung; aus den mit Salzsäure gekochten Extracten liess sich ohne Schwierigkeit Glutaminsäure abscheiden; und zwar erhielten wir diese Säure in nicht unbeträchtlicher Menge, wie die weiter unten folgenden Angaben beweisen werden.

Es möge hier gleich erwähnt werden, dass v. Gorup-Besanez später nach der gleichen Methode das Vorkommen von Glutamin in den Wickenkeimlingen nachgewiesen hat.[1]) Da diese auch eine geringe Menge von Tyrosin zu enthalten scheinen (denn das aus ihnen abgeschiedene Rohleucin gab stets Tyrosinreaction), so konnte v. Gorup-Besanez aus seinen Untersuchungen die Schlussfolgerung ziehen, dass der Eiweisszerfall in keimenden Wicken chemisch mit der Zersetzung, welche die Eiweissstoffe ausserhalb des Organismus unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien erleiden, übereinzustimmen scheine.

Zu der gleichen Schlussfolgerung sind wir für die Kürbiskeimlinge gelangt; denn wir haben in denselben neben Glutamin auch noch Asparagin, Leucin und Tyrosin nachweisen können. Ganz kurze Mittheilungen über diesen Befund haben wir früher schon in den Berichten d. deutsch. chem. Gesellschaft [2]) veröffentlicht; möge es uns gestattet sein, im Folgenden die Resultate unserer Untersuchungen ausführlicher darzulegen.

Die Hauptbestandtheile der ungekeimten Kürbissamen sind Eiweissstoffe und fettes Oel; alle übrigen Bestandtheile (Cellulose, Mineralstoffe etc.) machen zusammen nur 12—14 pCt. der Samentrockensubstanz aus. Die Eiweissstoffe sind in Form von sog. Proteïnkörnern vorhanden. Wenn man die Samen zerkleinert und mit Aether behandelt, so fallen — während das fette Oel in Lösung geht — die Proteïnkörner zum Theil aus den Zellen heraus und sammeln sich am Boden des Gefässes als weisse, fein-

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 780.

2) Daselbst **11**, 710 u. 1233.

pulverige Schicht an; durch Abschlämmen kann man sie fast vollständig von den übrigen in Aether unlöslichen Samenbestandtheilen trennen. Nach den Untersuchungen, welche durch den Einen von uns früher ausgeführt und in diesem Journal[1]) veröffentlicht worden sind, gehören die Eiweissstoffe der Kürbissamen zu den Globulinen (nach der von Hoppe-Seyler gegebenen Eintheilung der Eiweisssubstanzen); sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen in 10procentiger Kochsalzlösung. Trägt man in diese Lösung Steinsalzstücke ein, so fällt eine sehr geringe Menge eines Eiweissstoffes (Pflanzenmyosin nach Th. Weyl's Bezeichnung) nieder; aus dem Filtrat kann man durch Verdünnen mit Wasser die Hauptmasse der gelösten Substanz (Pflanzenvitellin) niederschlagen. Auch nach Ritthausen's Methode (Ausziehen der zerkleinerten, zuvor entfetteten Samen mit höchst verdünnter Kalilauge in der Kälte und Ausfällen der in Lösung gegangenen Substanzen durch Essigsäure u. s. w.) lassen sich die Eiweissstoffe der Kürbissamen leicht rein gewinnen. Ein nach letzterem Verfahren dargestelltes Präparat stimmte in seiner Elementarzusammensetzung mit dem nach Weyl's Angaben erhaltenen Vitellinpräparat fast vollständig überein. Für die aschefreie Substanz ergaben sich im Mittel aus allen Analysen folgende Zahlen:

C	=	51,52 %	
H	=	7,53 „	
N	=	18,03 „	(bestimmt nach der Methode von Dumas)
S	=	0,56 „	
O	=	22,36 „	
		100,00 %	

Beim Extrahiren der zerkleinerten Samen oder des beim Entfetten derselben bleibenden Rückstandes mit reinem Wasser ging nur eine relativ geringe Menge von Eiweissstoffen in Lösung. Die so gewonnenen Extracte gaben beim Erhitzen auf 100° nur eine schwache Trübung, kein Coagulum (Albumin schien also nicht vorhanden zu sein); Essigsäurezusatz brachte dagegen eine flockige Fällung hervor.

---

[1]) [2] 18, 102.

Da es das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die Producte der Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen zu ermitteln, so erschien es wünschenswerth zu prüfen, ob schon in den ungekeimten Samen „nicht eiweissartige" Stickstoffverbindungen enthalten sind. Zu diesem Zwecke entfetteten wir die zerkleinerten Samen durch Aether[1]), extrahirten den Rückstand mit kaltem Wasser, befreiten die Extracte (welche sich nach halbstündigem Einleiten von Kohlensäure gut filtriren liessen) möglichst vollständig von den in Lösung gegangenen Eiweissstoffen[2]) und unterwarfen sie dann einer näheren Untersuchung. Die in einem solchen Extract sich vorfindende Stickstoffmenge betrug bei einer der von uns verwendeten Kürbissamensorten (A) nur 0,14 pCt. der Samen-Trockensubstanz (= 2,4 pCt. vom Gesammtstickstoff der Samen); bei einer zweiten Sorte (B) 0,25 pCt. der Samen-Trockensubstanz (= 4,3 pCt. vom Gesammtstickstoff der Samen). Nur etwa die Hälfte dieser Stickstoffmenge gehörte Verbindungen an, welche durch Pergamentpapier zu diffundiren vermochten. Beim Erhitzen der Extracte mit Salzsäure entstand kein Ammoniaksalz; es war also weder Asparagin noch Glutamin in denselben vorhanden. Um auf Amidosäuren zu prüfen, extrahirten wir den entfetteten Rückstand der Samensorte B in der Hitze mit verdünntem Weingeist (von 85 Vol.-Proc.), dunsteten den Extract ein, nahmen den Rückstand in Wasser auf und wendeten auf die Lösung die von Sachsse und Kormann zur Bestimmung des in Amidform vorhandenen Stickstoffs vorgeschlagene Methode[3]) an (welche darin besteht, dass man die betref-

---

1) Der beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibende Rückstand erwies sich bei der Verbrennung mit Natronkalk als stickstofffrei.

2) Zur Entfernung der Eiweissstoffe wendeten wir die vor Kurzem von F. Hofmeister in der Zeitschr. f. physiolog. Chemie (**2**, 288) angegebene Methode an.

3) Landw. Versuchsstat. **17**, 321. Von der Brauchbarkeit dieser Methode haben wir uns durch Controlversuche überzeugt. Wir erhielten sehr befriedigende Resultate bei Anwendung derselben auf Asparagin, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure.

fenden Lösungen unter Luftabschluss mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt, den sich entwickelnden Stickstoff über Eisenvitriollösung auffängt und misst, nachdem das beigemengte Stickoxyd durch den Eisenvitriol vollständig absorbirt worden ist). Wir erhielten nach diesem Verfahren eine geringe Stickstoffmenge; sie betrug nur 0,036 pCt. der Samentrockensubstanz.

Aus den vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dass in den ungekeimten Kürbissamen nur ein sehr geringer Bruchtheil des Gesammtstickstoffs auf „nicht eiweissartige" lösliche Verbindungen fällt, und dass sich unter denselben Amide jedenfalls nur in fast verschwindender Menge vorfinden.

Der Gesammtstickstoff der untersuchten Kürbissamen betrug 5,96, resp. 5,73 pCt. Subtrahiren wir davon die in den eiweissfreien Extracten vorgefundenen Stickstoffmengen (0,14 resp. 0,25 pCt.) und berechnen den Rest auf Eiweissstoffe[1]), so ergeben sich die folgenden Zahlen, welche wir mit den für den Fettgehalt der Samen gefundenen Werthen zusammenstellen:

	Sorte A.	Sorte B.
Gehalt an Eiweissstoffen	34,2 %	32,2 %
„ „ Fett	52,0 „	53,6 „

Zur Darstellung der Keimlinge liessen wir die Samen auf feuchtem Filtrirpapier keimen, bis die Würzelchen hervorgebrochen waren, und steckten sie dann in mit reinem Flusssand gefüllten Holzkästen auf. Die letzteren wurden in einem Raume, welcher eine ziemlich constante, nicht unter 25° sinkende Temperatur besass, bei Lichtabschluss aufgestellt. Die Keimlinge entwickelten sich rasch; in Folge des Etiolements nahm das hypocotyle Glied eine sehr bedeutende Länge an (dasselbe maass bei 15—16 tägigen Keim-

---

[1]) Unter der Annahme, dass der Stickstoffgehalt der Eiweissstoffe 17 Proc. betrug. Aus den Resultaten, welche wir bei Verbrennung des Kürbiseiweisses mit Natronkalk erhielten, leitete sich nämlich für den Stickstoffgehalt desselben diese Zahl ab; und es erschien als das Correkteste, dieselbe der obigen Berechnung zu Grunde zu legen, weil auch der Stickstoffgehalt der Samen nach der Natronkalkmethode bestimmt worden war.

lingen 20—24 Cm.). Die Keimlinge wurden z. Th. in frischem Zustande verarbeitet, z. Th. zuvor bei mässiger Wärme (60—70°) ausgetrocknet.

Was zunächst den Nachweis des Glutamins in den Keimlingen betrifft, so wurde derselbe in folgender Weise ausgeführt: Getrocknete Keimlinge wurden zerrieben und mit 50procentigem Weingeist ausgekocht, der Extract bis zur Verflüchtigung des Weingeistes eingedampft und mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und mehrere Stunden lang gekocht. Dann versetzten wir dasselbe mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss, filtrirten das abgeschiedene Chlorblei ab, dampften das Filtrat auf ein geringes Volumen ein und vermischten es mit einem grossen Ueberschuss von Weingeist. Es schied sich ein Niederschlag von Bleisalzen aus, welcher abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde durch feuchtes Silberoxyd von Salzsäure befreit und auf ein geringes Volum verdunstet. Nach dem Erkalten erfolgte eine Ausscheidung eines Krystallmehls oder von Krystallkrusten, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die so gewonnene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2150 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer 0,3195 Grm. CO_2 und 0,1300 Grm. H_2O.

2) 0,2300 Grm. Substanz gaben 0,3412 Grm. CO_2 und 0,1305 Grm. H_2O.

3) 0,2710 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,03089 Grm. NH_3 = 0,02544 Grm. N.

		Gefunden.			
		1.	2.	3.	Berechn. für $C_5H_9NO_4$.
C	=	40,53	40,46	—	40,81 %
H	=	6,71	6,30	—	6,12 „
N	=	—	—	9,39	9,52 „
O	=	—	—	—	43,55 „

Die vorstehenden Zahlen beweisen, dass die aus den

Kürbiskeimlingen abgeschiedene Säure die Zusammensetzung der Glutaminsäure besass. Dass sie mit letzterer Verbindung nicht etwa bloss issomer, sondern identisch war, ergab sich aus einer, Vergleichung mit den aus Eiweissstoffen und aus Runkelrüben von uns dargestellten Glutaminsäurepräparaten. Was zunächst die Krystallform der fraglichen Säure betrifft, so erhielten wir beim Umkrystallisiren des Rohproductes glänzende Tetraëder; rhombische Tetraëder (Sphenoide) bilden aber — wie schon von Ritthausen angegeben worden ist — eine charakteristische Krystallform der Glutaminsäure. Nachdem unsere Säure zur Reinigung in das Kupfersalz übergeführt und aus demselben wieder abgeschieden war, krystallisirte sie in dünnen Blättchen oder Schuppen, welche aber beim Umkrystallisiren zuweilen grössere, stark glänzende tafelartige Krystalle lieferten; ganz das gleiche Verhalten haben wir bei Glutaminsäure anderer Herkunft beobachtet. Eine Auflösung der Krystalle in heisser concentrirter Salzsäure lieferte beim Erkalten eine salzsaure Verbindung in schönen, durchsichtigen Tafeln, welche in ihren Formen der salzsauren Glutaminsäure glichen und, wie diese, in kalter Salzsäure sehr schwer löslich waren. Eine aus dieser salzsauren Verbindung wieder abgeschiedene, vermuthlich sehr reine Probe der Säure schmolz bei 192°, während wir für wiederholt gereinigte Glutaminsäure aus Eiweissstoffen einen Schmelzpunkt von 192—194°, für Glutaminsäure aus Runkelrüben einen solchen von 188—190° gefunden haben.[1]) Wenn die verdünnte Lösung der Säure in der Hitze mit kohlensaurem Kupfer gesättigt und dann eingedunstet wurde, so schied sich das gebildete Kupfersalz schon während des Eindampfens in Form eines schweren hellblauen Krystallpulvers aus, welches im Aussehen dem glutaminsauren Kupfer vollständig glich (dieses charakteristische Salz erscheint unter dem Vergrösserungsglase als aus kurzen,

---

[1]) Auch Bodenbender und Pauly (Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Ind. in Oestreich-Ungarn) fanden den Schmelzpunkt der Glutaminsäure (aus Rübenmelasse) bei 192—193°, während früher für den Schmelzpunkt derselben niedrigere Zahlen angegeben wurden.

dicken Prismen zusammengesetzt; von dem asparaginsauren Kupfer unterscheidet es sich schon durch sein Aeusseres vollständig).

Die im Vorstehenden gemachten Angaben berechtigen uns, unsere Säure für Glutaminsäure zu erklären. Dass dieselbe in den Keimlingen weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen sich vorfand, ist daraus zu schliessen, dass wir keine Glutaminsäure erhielten, als wir einen Extract aus Kürbiskeimlingen in der früher beschriebenen Weise verarbeiteten, ohne ihn zuvor mit Salzsäure zu kochen. Die letztere Operation war also erforderlich, um die Glutaminsäure durch Bleizucker und Weingeist fällbar zu machen; und da nun beim Erhitzen mit Salzsäure auch ein Ammoniaksalz entstand, so ist anzunehmen, dass die Glutaminsäure in den Keimlingen als Amid vorhanden war. Es gelang uns nicht, dieses Amid als solches zu gewinnen; die Keimpflanzenextracte lieferten keine krystallinischen Ausscheidungen, weder wenn sie direct, noch wenn sie nach vorheriger Reinigung (durch Ausfällung mit Bleiessig etc.) auf ein geringes Volum verdunstet wurden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Glutamin, gleich dem Asparagin, eine schwer lösliche Kupferverbindung giebt; es gelang uns aber nicht, durch Sättigen der glutaminhaltigen Extracte mit Kupferoxydhydrat eine solche zu erhalten.

Die Glutaminsäuremenge, welche aus den Keimlingen gewonnen werden konnte, war nicht bedeutend, wenn die Keimung nur kurze Zeit gedauert hatte (100 Grm. 8tägige Keimlinge lieferten nur einige Decigramme); sie stieg aber beträchtlich bei längerer Keimungsdauer. Bei Verarbeitung 16tägiger Keimlinge haben wir die abscheidbare Quantität möglichst genau zu bestimmen gesucht. Die beim Umkrystallisiren der rohen Glutaminsäure (deren Darstellung in der früher beschriebenen Weise geschah) erhaltenen Krystalle wurden getrocknet und gewogen; aus der Mutterlauge schieden wir die darin noch gelöste Glutaminsäure in Form des Kupfersalzes möglichst vollständig ab. 100 Grm. Keimpflanzentrockensubstanz lieferten in solcher Weise 1,75 Grm.

Glutaminsäure.[1]) Dieser Quantität entsprechen 1,74 Grm. Glutamin.

Es ist von Interesse, mit dieser Zahl die Glutaminmenge zu vergleichen, welche sich aus dem in dem betreffenden Extracte beim Kochen mit Salzsäure gebildeten Ammoniak berechnet. Zur Bestimmung desselben wurde ein Theil des Extractes vor und nach dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer mit bromirter Natronlauge geschüttelt. Wir erhielten folgende Zahlen [2]):

	Stickstoff, entwickelt im Azotometer (in % der Keimpflanzen-Trockensubstanz)
Nach dem Kochen mit HCl	1,306 %
Vor „ „ „ „	0,937 „
Differenz	0,369 % = 0,448 % NH_3.

Wenn dieses Ammoniak ausschliesslich von zersetztem Glutamin herrührte, so würden die Keimpflanzen 3,848 %

[1]) Nur in diesem einen Falle haben wir die abscheidbare Glutaminsäuremenge möglichst genau zu bestimmen gesucht. Wir erhielten aber bei Verarbeitung mehrerer anderer Vegetationen von 16—18tägigen Kürbiskeimlingen eine, nach unserer Schätzung eben so reichliche Ausbeute.

[2]) Analytische Belege: 89,08 Grm. lufttrockne Keimlinge (enthaltend 81,69 Grm. Trockensubstanz) wurden mit 50procentigem Weingeist extrahirt, der Extract (nach Ausfällung mit Bleiessig) auf 740 Ccm. gebracht.

10 Ccm. davon gaben im Azotometer 9,0 Ccm. N bei 13,5° u. 729 Mm. B.
10 „ „ „ „ „ 8,8 „ „ „ „ „ „ „ „
Mittel: 8,9 Ccm. 0,01035 Grm. N.

700 Ccm. des Extractes wurden mehrere Stunden mit Salzsäure gekocht, dann auf 250 Ccm. gebracht.

4 Ccm. davon gaben im Azotometer 14,0 Ccm. N bei 14° u. 730 Mm. B.
4 „ „ „ „ „ 13,8 „ „ „ „ „ „ „ „
Mittel = 0,01615 Grm. N.

Der gesammte Rest des Extractes wurde zur Darstellung der Glutaminsäure verwendet. Derselbe lieferte 0,983 Grm. Glutaminsäurekrystalle und 0,530 Grm. glutaminsaures Kupfer ($C_5H_7CuNO_4 + 2$ aq), enthaltend 0,320 Grm. Glutaminsäure. Die gesammte Glutaminsäurequantität betrug also 1,303 Grm. (oder in den ursprünglichen 740 Ccm. Extract 1,422 Grm. = 1,75 % der Keimpflanzen-Trockensubstanz).

Glutamin enthalten haben. 100 Grm. der Keimpflanzen-Trockensubstanz hätten dann 3,875 Grm. Glutaminsäure liefern können. Die von uns zur Abscheidung gebrachte Menge dieser Säure war, wie aus den früheren Angaben sich ergiebt, nur etwa halb so gross.

Es war allerdings von vorn herein gar nicht zu erwarten, dass sich die in den Extracten vorhandene Glutaminsäure vollständig gewinnen liess; denn, abgesehen von anderen Verlustquellen, ist es wahrscheinlich, dass bei dem von uns eingeschlagenen Verfahren das glutaminsaure Blei durch den Weingeist nur theilweise ausgefällt wird. Wenn man eine stark verdünnte Glutaminsäurelösung mit Bleiacetat oder Bleiessig und sodann mit Weingeist versetzt, so erhält man überhaupt keine Fällung; ferner aber ist anzunehmen, dass die mannichfaltigen, neben Glutaminsäure noch in den Extracten vorhandenen Substanzen eine vollständige Ausfällung der ersteren verhindern.[1])

Andererseits aber konnte die beträchtliche Differenz zwischen der abscheidbaren Glutaminsäuremenge und dem in der beschriebenen Weise berechneten Glutamingehalt der Keimlinge darin ihren Grund haben, dass nur ein Theil des Ammoniaks, welches beim Kochen der Extracte sich bildete, aus Glutamin abgespalten worden war. In diesem Falle hätten neben demselben noch andere, durch HCl zersetzbare Amide vorhanden sein müssen. Einen Körper dieser Art haben wir in der That noch in den Kürbiskeimlingen aufgefunden, nämlich Asparagin — aber nur in sehr geringer Menge. Aus den mit HCl gekochten Extracten liess sich nämlich neben Glutaminsäure auch ein wenig Asparaginsäure gewinnen. Aus den Mutterlaugen von den Glutaminsäurekrystallisationen schied sich, wenn sie mit kohlensaurem Kupfer gesättigt und eingedunstet wurden, zunächst glutaminsaures Kupfer aus; das Filtrat davon lieferte nach weiterer Concentration ein Salz, welches das Aussehen des asparagin-

---

[1]) Es ist ja längst bekannt, dass manche in den Pflanzenextracten vorkommende Substanzen in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Stoffe in Lösung zu halten vermögen.

sauren Kupfers besass. Da es vermuthlich noch durch glutaminsaures Kupfer verunreinigt war, so zersetzten wir es mit H_2S, sättigten die Lösung der freien Säure wieder in der Hitze mit kohlensaurem Kupfer. Beim Erkalten schied sich wieder ein dem asparaginsauren Kupfer vollständig gleichendes Salz in lockeren, hellblauen Nadeln aus. Dasselbe gab bei der Analyse 23,10 % Cu, während die Formel des asparaginsauren Kupfers ($C_4H_5CuNO_4 + 4^1/_2$ aq) 23,02 % Cu verlangt. Die daraus abgeschiedene Säure hatte ganz den Habitus der Asparaginsäure; sie krystallisirte in feinen, weissen Blättchen. Den Stickstoffgehalt derselben fanden wir zu 10,37 % (während die Formel $C_4H_7NO_4$ 10,53 % N verlangt).[1])

Es war von vorn herein anzunehmen, dass die Asparaginsäure in den Keimlingen als Asparagin enthalten war (denn das Vorkommen von Asparaginsäure in freiem Zustande oder in Form von Salzen ist bis jetzt in den Pflanzen noch niemals nachgewiesen worden). Eine Bestätigung für diese Annahme liegt darin, dass es uns später gelang, aus einem Extracte von Keimlingen, welche aus einer anderen Sorte von Kürbissamen erhalten waren, Asparagin krystallisirt zu erhalten. Dass die betreffenden Krystalle wirklich Asparagin waren, ergab sich aus ihren Formen; ferner daraus, dass ihre Lösung nach dem Sättigen mit Kupferoxydhydrat eine, dem Asparagin-Kupferoxyd gleichende, schwer lösliche Verbindung lieferte, und dass sie beim Kochen mit Salzsäure 11,0 % NH_3 gaben (während die theoretische Menge 11,3 % beträgt).

Die aus den Keimlingen abscheidbare Asparaginsäuremenge war aber weit geringer, als diejenige der Glutaminsäure; aus 400 Grm. Trockensubstanz erhielten wir nur ca. 0,5 Grm. asparaginsaures Kupfer (= ca. 0,25 Grm. Asparaginsäure). Daraus berechnet sich für die Keimlinge nur

---

[1]) Analytische Belege: 0,319 Grm. des lufttrocknen Kupfersalzes gaben 0,0885 Grm. Kupferoxyd. — Der Stickstoffgehalt der freien Säure wurde durch Verbrennung mit Natronkalk bestimmt; 0,1565 Grm. Substanz gaben 0,01969 Grm. NH_3.

ein höchst geringer Asparagingehalt. Es ist daher leicht erklärlich, dass man in den Keimlingen das Asparagin auf mikrochemische Weise nicht nachzuweisen vermochte, und dass die Extracte aus demselben nach dem Eindunsten auf ein geringes Volum in der Regel keine Asparaginkrystalle liefern.[1]) Von dem Ammoniak, welches beim Erhitzen der Extracte mit HCl sich bildete, ist also nur ein sehr geringer Bruchtheil aus Asparagin abgespalten worden. Von dem Rest ist mindestens die Hälfte auf Glutamin zurückzuführen, vielleicht aber ist dieser ganze Rest vom Glutamin geliefert worden (da man vermuthen darf, dass die in den Extracten nach dem Kochen mit Salzsäure wirklich vorhandene Glutaminsäure weit grösser ist, als die durch Bleizucker und Weingeist ausfällbare Quantität). Die daraus sich ergebende Annahme, dass das Glutamin in den Kürbiskeimlingen gegenüber dem Asparagin und anderen Eiweisszersetzungsproducten in sehr bedeutender Menge enthalten ist, hat von vorn herein insofern gar nichts Unwahrscheinliches, als früher nachgewiesen worden ist, dass in anderen Keimlingen Asparagin in sehr grosser Quantität auftritt, und dass in diesen (wenigstens in den Lupinenkeimlingen) das beim Erhitzen mit Salzsäure sich bildende Ammoniak fast ausschliesslich aus Asparagin abgespalten wird.

Es ist noch zu erwähnen, dass die Ammoniakmenge, welche in den mit Salzsäure erhitzten Extracten sich gebildet hatte, bei gleicher Keimungsdauer nicht immer die gleiche war, sondern beträchtliche Schwankungen aufwies; 16tägige Keimlinge lieferten, wie früher angegeben ist, pro 100 Thle. Trockensubstanz 0,448 Thle. NH_3 (= 3,848 Thle. Glutamin); 18tägige Keimlinge der gleichen Sorte dagegen lieferten in einem Falle 0,814 Thle. NH_3 (= 6,99 Thle. Glutamin). Aehnliche Schwankungen zeigten sich auch bei den Bestimmungen, welche Sabanin und Laskovsky früher nach der

---

[1]) Wir vermuthen, dass in derjenigen Sorte von Kürbiskeimlingen, welche Asparaginkrystalle lieferten, das Asparagin in ziemlich grosser, das Glutamin dagegen in weit geringerer Quantität vorhanden war; wir werden diese Vermuthung noch experimentell prüfen.

gleichen Methode in Kürbiskeimlingen verschiedenen Alters ausgeführt haben.[1]) Anders war es bei Keimlingen, welche aus der früher mit B bezeichneten Sorte von Kürbissamen dargestellt wurden; drei verschiedene Vegetationen 15tägiger Keimlinge, von denen die erste in frischem Zustande, die beiden anderen nach dem Trochnen untersucht wurden, lieferten uns folgende Zahlen (angegeben in Procenten der Trockensubstanz):

	NH_3, beim Kochen der Extracte mit HCl gebildet.
a. frisch untersucht	0,823 % (= 7,07 % Glutamin)
b. } nach dem Trocknen {	0,820 „ (= 7,04 „ „)
c. } untersucht {	0,899 „ (= 7,72 „ „)

Dass die Kürbiskeimlinge neben Glutamin und Asparagin noch Amidosäuren enthielten, liess sich schon vermuthen nach den Resultaten einiger Bestimmungen, welche nach der früher erwähnten Sachsse-Kormann'schen Methode in den Extracten ausgeführt wurden; es wurde dabei mehr Stickstoff erhalten, als von dem in den Extracten vorhandenen Glutamin und Asparagin geliefert werden konnte. Die nähere Untersuchung führte zur Auffindung von Tyrosin und von Leucin. Wir verfuhren dabei in folgender Weise: Frische Keimlinge (welche 2—3 Wochen alt waren) wurden zerrieben, der Saft durch Auslaugen mit kaltem Wasser und Abpressen gewonnen, das Extract zur Entfernung des Albumins rasch aufgekocht, auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit Weingeist gefällt. Der so entstandene Niederschlag wurde beseitigt, das alkoholische Filtrat bis zum dünnen Syrup verdunstet und zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine geringe Menge einer in Wasser schwer löslichen Substanz in kleinen, warzenförmigen Aggregaten ausgeschieden. Sie wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, durch Absaugen mittelst der Wasserluftpumpe und Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisirt.

---

[1]) A. o. a. O.

Bei näherer Untersuchung erwies sich dieser Körper als Tyrosin.

Beim ersten Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir ihn in kleinen Warzen oder kugeligen Aggregaten, welche unter dem Mikroskop radial gestreift erschienen. Wurden dieselben aus verdünntem ammoniakalischem Weingeist umkrystallisirt[1]), so verwandelten sie sich in feine, weisse Nadeln, welche (wie die mikroskopische Untersuchung zeigte) meist zu Büscheln vereinigt waren und in ihrem Aussehen vollständig dem reinen Tyrosin glichen. Sie lösten sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Ammoniak waren sie leicht löslich.

Sehr charakteristisch für Tyrosin sind bekanntlich die von Hoffmann (oder L. Meyer) und von Piria angegebenen Reactionen. Erhitzt man eine Tyrosinlösung mit Quecksilbernitrat, welches etwas salpetrige Säure enthält, so wird sie tief rosenroth; beim Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus. Wird Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang auf 50^0 erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so giebt das Filtrat auf Zusatz von sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine schön violette Färbung. Der aus Kürbiskeimlingen gewonnene Körper gab beide Reactionen (und zwar ebenso intensiv, wie ein zum Vergleich benutztes reines Tyrosinpräparat anderer Herkunft). Er gab ferner auch die Scherer'sche Reaction[2]); seine Identität mit Tyrosin kann daher als zweifellos betrachtet werden.

Vier nach einander untersuchte Vegetationen von Kürbiskeimlingen lieferten Tyrosin; dasselbe trat in diesen Keimlingen also als constantes Product auf. In einem Falle haben wir die Quantität desselben so genau wie möglich festzustellen gesucht; 1 Kilo frische Keimlinge (mit ca. 60 Grm.

---

[1]) Dieses Verfahren ist vor Kurzem von F. Hofmeister (Ann. Chem. Pharm. **189**, 16, Anmerkung) zur Reinigung des Tyrosins empfohlen worden.

[2]) Man vergleiche Hoppe-Seyler, physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, S. 156.

Trockensubstanz) lieferten 0,15 Grm. Tyrosinkrystalle. Die aus allen vier Vegetationen gewonnene Tyrosinmenge betrug ungefähr 0,5 Grm.

Die Mutterlaugen von Tyrosin lieferten, nachdem sie noch etwas eingedunstet worden waren, einen Körper, welcher vollkommen das Verhalten des Leucins zeigte. Derselbe schied sich anfangs in anscheinend unkrystallinischen, hyalinen Kugeln aus; nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Weingeist zeigte er die gewöhnlichen Formen des nicht ganz reinen Leucins (kugelige, radial gestreifte, aus feinen Nadeln bestehende Aggregate). In trocknem Zustande bildete er eine kreideweisse, mit Wasser sich nur langsam benetzende Masse; er löste sich ziemlich leicht in Wasser und in kochendem Weingeist. Beim vorsichtigen Erhitzen im Röhrchen verflüchtigte er sich zu einem weissen, wolligen Sublimat; bei stärkerem Erhitzen trat der eigenthümliche Geruch (nach Amylamin) auf, welchen Leucin bei der Zersetzung entwickelt. Er gab ferner die Scherer'sche Leucinreaction.[1]) Seine wässrige Lösung löste Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe; die Flüssigkeit lieferte beim Eindunsten eine schwer lösliche, in kleinen Schuppen krystallisirende Kupferverbindung. Die Quantität, in welcher wir diesen Körper aus den Kürbiskeimlingen erhielten, war höchst gering (geringer als diejenige des Tyrosins). Wir vermochten daher eine Analyse desselben nicht auszuführen; trotzdem aber dürfen wir ihn im Hinblick auf sein im Vorigen geschildertes Verhalten wohl für Leucin erklären. Es ist möglich, dass er noch durch andere Amidosäuren verunreinigt war; von Tyrosin war er frei, nachdem wir ihn aus ammoniakalischem Weingeist umkrystallisirt hatten.

Da wir Leucin und Tyrosin nur in relativ geringer Menge aus den Kürbiskeimlingen zu gewinnen vermochten, so halten wir es nicht für überflüssig, die Frage zu erörtern, ob etwa diese Amidosäuren sich erst während der Verarbeitung der Extracte aus Eiweissstoffen oder Peptonen durch

---

[1]) Man vergleiche Hoppe-Seyler, physiolog. u. pathol. Analyse, S. 156.

Fäulniss (unter dem Einfluss von Spaltpilzen oder dgl.) gebildet haben? Wir glauben diese Frage aber unbedingt verneinen zu müssen. Die Keimlinge wurden, wie früher angegeben ist, in frischem Zustande verarbeitet. Zwischen dem Zerreiben derselben und dem Zeitpunkt, in welchem die Extracte durch Aufkochen von Albumin befreit nnd eingedunstet wurden, vergingen nur 1—2 Stunden; dass inzwischen eine merkliche Zersetzung der Eiweissstoffe eingetreten ist, lässt sich kaum annehmen. Die concentrirten Extracte wurden mit Alkohol gefällt (wodurch vermuthlich Peptone, vielleicht auch noch eiweissartige Bestandtheile entfernt wurden), die alkoholischen Filtrate bis zum dünnen Syrup eingedunstet und zur Krystallisation hingestellt. Die Gefahr, dass in solchen syrupförmigen Extracten fäulnissartige Zersetzungen vorgehen, ist wohl nur sehr gering (schon der beträchtliche Salzgehalt wirkt vermuthlich antiseptisch); auch haben wir in denselben niemals Schimmelbildung eintreten sehen (während sie leicht schimmeln, nachdem man sie stark mit Wasser verdünnt hat). Sodann haben wir unsere Versuche fast ohne Ausnahme in der kalten Jahreszeit ausgeführt und die Extracte zum Krystallisiren in einem kalten Raume aufgestellt. Endlich aber beweisen auch die Resultate, welche die frisch dargestellten Extracte nach der Sachsse-Kormann'schen Methode lieferten, dass neben Glutamin und Asparagin noch Amidosäuren vorhanden waren.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ergiebt sich, dass in den Kürbiskeimlingen Glutamin, Asparagin, Leucin und Tyrosin sich vorfinden. Aus den ungekeimten Kürbissamen lassen sich solche Stoffe nicht abscheiden; die Annahme, dass sie Producte der während der Keimung stattfindenden Eiweisszersetzung sind, muss daher als eine berechtigte angesehen werden. Da man nun bekanntlich beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Säuren oder mit Barytwasser Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin und Tyrosin als constante Producte erhält, so wird man zu der Schlussfolgerung gedrängt, dass die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen chemisch im Wesentlichen mit derjenigen Zersetzung zusammenfällt, welche die Eiweissstoffe ausser-

halb des Organismus unter dem Einfluss der oben genannten Agentien erleiden.[1])

Neben den im Vorigen genannten Stickstoffverbindungen finden sich in den Kürbiskeimlingen auch Ammoniaksalze vor. Auch Sabanin und Laskowsky führen dieselben als Bestandtheile der Kürbiskeimlinge auf, ohne indessen den sicheren Beweis für ihre Anwesenheit geliefert zu haben. Die genannten Forscher haben nämlich angenommen, dass die Stickstoffmengen, welche die aus den Keimlingen dargestellten Extracte beim Schütteln mit bromirter Natronlauge im Azotometer entwickelten, ohne zuvor mit HCl gekocht zu sein, ihrem ganzen Betrage nach von Ammoniaksalzen herrührten. Aber diese Annahme ist nicht einwurfsfrei; denn es giebt eine Reihe von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff entwickeln.[2]) Wenn also ein Pflanzensaft oder Pflanzenextract bei solcher Behandlung Stickstoff entwickelt, so kann letzterer eben so gut von einer organischen Stickstoffverbindung, wie von einem Ammoniaksalze herrühren.

Wir haben in den Keimlingen Ammoniakbestimmungen nach der Schlösing'schen Methode ausgeführt (die mit Kalkmilch vermischten Extracte wurden unter einer gut schliessenden Glasglocke neben einem Gefäss aufgestellt, welches titrirte Schwefelsäure enthielt; letztere wurde nach 3 Tagen mit Barytwasser zurücktitrirt). Wir erhielten folgende Zahlen[3]):

---

[1]) Nur mit dem leicht erklärlichen Unterschiede, dass man bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Säuren oder durch Barytwasser statt Asparagin und Glutamin die Zersetzungsproducte dieser Körper, nämlich Ammoniak und Asparaginsäure, resp. Glutaminsäure erhält.

[2]) Man vergl. die Angaben von Hüfner, dies. Journ. [2] **3**, 1.

[3]) Die Stickstoffmengen, welche die gleichen Extracte vor dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer entwickelten, waren viel höher, sie betrugen

bei den 16 tägigen Keimlingen 0,937 % der Keimpflanzen-Trockensubst.
„ „ 18 „ „ 0,977 „ „ „ „

	Gehalt der Keimpflanzen-Trockensubstanz an NH_3.	
16 tägige Keimlinge	0,584 %	(= 0,481 % N)
18 „ „	0,651 „	(= 0,536 „ „)

Es drängte sich uns die Vermuthung auf, dass diese Zahlen vielleicht zu hoch seien. Denn die Extracte enthalten ja Amide, welche leicht unter Ammoniakbildung zerfallen (Glutamin und Asparagin). Man weiss freilich, dass Asparagin in reinem Zustande durch Kalkmilch nicht in der Kälte zersetzt wird; aber in unreinen verdünnten Lösungen soll es sich zuweilen ziemlich schnell unter Bildung von Ammoniaksalzen zersetzen. Vermuthlich wird sich Glutamin ähnlich verhalten; es war also denkbar, dass ein Theil des nach der Schlösing'schen Methode gefundenen Ammoniaks von zersetzten Amiden herrührte.

Man kann sich nun über den Ammoniakgehalt der Extracte auch in der Weise Aufschluss verschaffen, dass man in denselben Ammoniakbestimmungen ausführt, nachdem man sie zuvor mit Salzsäure erhitzt und durch diese Operation Glutamin und Asparagin zersetzt hat. Subtrahirt man von der im Ganzen erhaltenen Ammoniakmenge dasjenige Quantum, welches beim Kochen mit Salzsäure aus Glutamin und Asparagin sich gebildet hat (welches man mit Hülfe des Azotometers bestimmt), so bleibt als Rest das ursprünglich (vor dem Kochen mit HCl) vorhanden gewesene Ammoniak. Führt man die Bestimmung in solcher Weise aus, so ist es kaum nöthig, die Schlösing'sche Methode anzuwenden; man kann das Ammoniak auch durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalkmilch gewinnen. Denn diejenigen Amide, welche beim Erhitzen mit Kalkmilch Ammoniak liefern, sind ja schon durch das Kochen mit Salzsäure zersetzt worden.

Wir haben den Ammoniakgehalt der 18tägigen Keimlinge in dieser Weise bestimmt. Derselbe wurde im Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen = 0,498 % der Trockensubstanz gefunden. Der in NH_3-Form vorhandene Stickstoff betrug also 0,410 %. Diese Zahl ist um 0,126 % niedriger, als die nach der früheren Methode erhaltene; sie ist aber als zuverlässiger anzusehen, und man muss daraus

schliessen, dass bei den früher nach der Schlösing'schen Methode ausgeführten Bestimmungen ein geringer Theil der vorhandenen Amide sich zersetzt hat.

Der gleiche Extract lieferte im Azotometer, ohne mit HCl gekocht zu sein, 0,977 % N. Nur 42 % dieser Stickstoffmenge sind also vom Ammoniak geliefert worden; der Rest scheint von der Zersetzung einer organischen Stickstoffverbindung herzurühren, welche sich nach dem Vorhergehenden offenbar nicht durch Kochen mit Säuren oder Kalkmilch unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt; denn anderen Falles hätte der mit Salzsäure gekochte Extract bei der Destillation mit Kalkmilch mehr Ammoniak liefern müssen, als der ursprüngliche Extract nach der Schlösing'schen Methode. Diese Verbindung ist also jedenfalls kein Säureamid; näheren Aufschluss über ihre Natur haben wir bis jetzt nicht zu erlangen vermocht.

Es kann nicht als unmöglich bezeichnet werden, dass das in den Keimlingen vorgefundene Ammoniak direct aus den Eiweisssubstanzen abgespalten worden ist, denn letztere liefern bei der Zersetzung mit Säuren neben anderen Producten Ammoniaksalze.[1]) Das Ammoniak könnte aber auch ein secundäres Zersetzungsproduct sein. Die Keimpflanzenextracte besassen stark saure Reaction, und es lag daher der Gedanke nahe, dass vielleicht die vorhandenen organischen Säuren während der Darstellung der Extracte in der Wärme auf ein vorhandenes Amid zersetzend einwirkten und Ammoniak daraus abspalteten. Es wurden daher Keimpflanzen zuerst in der Kälte extrahirt, dann erst der Rückstand ausgekocht; vor dem Eindampfen wurde so viel Barytwasser zugesetzt, dass die vereinigten Extracte nur noch schwach sauer reagirten; trotzdem enthielt die so gewonnene Flüssigkeit Ammoniaksalze, und die Menge derselben war eben so gross, wie in dem in der Wärme dargestellten Extracte.

Daraus muss man schliessen, dass die Ammoniaksalze nicht erst während der Darstellung der Extracte sich ge-

[1]) Hlasiwetz u. Habermann, dies. Journ. [2] 7, 397.

bildet hatten. Es erschien jedoch möglich, dass sie in Folge einer beim Trocknen der frischen Keimlinge stattgefundenen Zersetzung stickstoffhaltiger Keimpflanzenbestandtheile entstanden waren.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden noch Ammoniakbestimmungen in frischen, $2^1/_2$ Wochen alten Keimlingen ausgeführt. Die letzteren wurden unter Zusatz von etwas Sand in einer Reibschale fein zerrieben, der Saft mit kaltem Wasser ausgelaugt, der erhaltene Extract durch Aufkochen vom Eiweiss befreit. Das Filtrat vom Eiweisscoagulum wurde, nachdem es in gelinder Wärme etwas concentrirt war, zur Ammoniakbestimmung benutzt. Es wurden 0,752 % Ammoniak, entsprechend 0,619 % N vorgefunden (berechnet auf die Trockensubstanz der Keimlinge). Auch die frischen Keimlinge enthielten also Ammoniaksalze.

Es ist schliesslich noch zu erwähnen, dass die Keimlinge der früher mit B bezeichneten Kürbissamensorte (welche sich durch einen hohen und ziemlich constanten Gehalt an durch Salzsäure zersetzbaren Amiden auszeichneten) eine viel geringere Ammoniakmenge enthielten. Wir fanden in getrockneten 15tägigen Keimlingen dieser Sorte nur 0,073 % NH_3 vor.

Wenn es der einzige Zweck unserer Untersuchung gewesen wäre, die Qualität der in den Kürbiskeimlingen sich findenden Eiweisszersetzungsproducte zu ermitteln, so würden wir unsere Mittheilungen hier schliessen können. Wir haben aber — wie schon aus den früher gemachten Angaben zu ersehen ist — auch die Quantität der verschiedenen Eiweisszersetzungsproducte annähernd festzustellen gesucht; die dabei erhaltenen Zahlen müssen wir noch einer Betrachtung unterwerfen. 100 Thle. der Keimpflanzen-Trockensubstanz lieferten uns 1,75 Thle. Glutaminsäure, dagegen nur etwa 0,06 Thle. Asparaginsäure, 0,25 Thle. Tyrosin und eine höchst geringe Leucinmenge; Glutaminsäure liess sich also aus den Keimlingen in weit grösserer Quantität gewinnen, als irgend eins der anderen Eiweisszersetzungsproducte.

Es kann nun freilich nicht zweifelhaft sein, dass Leucin und Tyrosin aus den Extracten nur unvollständig auskrystallisirt sind, — dass demnach die in den Keimlingen im Ganzen vorhandene Menge dieser Stoffe beträchtlich grösser war, als die aus den Keimlingen abscheidbare Quantität. Aber auch die Glutaminsäure lässt sich ohne Zweifel nur zum Theil aus den Extracten zur Abscheidung bringen. Was die Asparaginsäure betrifft, so glauben wir annehmen zu können, dass sich dieselbe nach dem von uns angewendeten Verfahren (durch Ausfällung mit Bleizucker und Alkohol) weit vollständiger gewinnen lässt, als die Glutaminsäure.[1]) Da wir nur eine höchst geringe Asparaginsäuremenge erhielten, so können die Keimlinge auch nur eine höchst geringe Quantität von Asparagin enthalten haben; in Uebereinstimmung mit dieser Annahme steht — wie schon früher erwähnt ist — die Thatsache, dass es in der Regel gar nicht gelingt, Asparaginkrystalle aus den Extracten zu erhalten.

Dass vom Stickstoff der zerfallenen Eiweissstoffe ein auffallend grosser Theil sich in Form von Glutamin vorfindet, lässt sich auch noch in anderer Weise zeigen. Wie früher schon erwähnt wurde, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das beim Erhitzen der Extracte mit Salzsäure gebildete Ammoniak fast ausschliesslich aus Glutamin abgespalten worden ist; auf Grund dieser Annahme lässt sich der Glutamingehalt der Keimlinge annähernd feststellen.[2]) Die in solcher Weise gefundenen Zahlen haben wir früher schon mitgetheilt (sie schliessen die geringe, in den Keimlingen vorhandene Asparaginmenge ein). Wir haben ferner den Stickstoffgehalt der von Eiweissstoffen befreiten Extracte,

---

[1]) Selbst sehr verdünnte Asparaginsäurelösungen geben auf Zusatz von Bleizucker und Weingeist eine Fällung, sehr verdünnte Glutaminsäurelösungen dagegen nicht. Auch ist daranf aufmerksam zu machen, dass asparaginsaures Blei in Wasser unlöslich ist (es löst sich aber in Bleizuckerlösung oder Bleiessig); glutaminsaures Blei dagegen ist in Wasser leicht löslich.

[2]) Natürlich nur unter der Voraussetzung, dass das in den Keimlingen vorhandene Amid der Glutaminsäure wirklich eine dem Asparagin analoge Verbindung, also $C_5H_8NO_3\text{-}NH_2$ ist.

so wie den Gesammtstickstoff der Keimlinge bestimmt. Es ergaben sich folgende (in Procenten der Keimpflanzen-Trockensubstanz angegebene) Zahlen:

	15tägige Keimlinge von B enthalten:
Gesammtstickstoff	6,98 %
Stickstoff im eiweissfreien Extract	3,19 „
Stickstoff in Form von Glutamin	1,35 „

Der Stickstoff des eiweissfreien Extractes gehört jedenfalls zum allergrössten Theile, aber nicht ausschliesslich den während der Keimung gebildeten Eiweisszersetzungsproducten an; denn ein Extract aus den ungekeimten Samen enthält ja gleichfalls eine gewisse, freilich nur geringe Menge von „nicht eiweissartigen“ Stickstoffverbindungen. Von diesem Stickstoff fällt ein sehr beträchtlicher Antheil, nämlich 42,3 Proc., auf Glutamin.[1])

Aus den im Vorigen mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich also, dass in den Kürbiskeimlingen das Glutamin im Vergleich mit den übrigen Eiweisszersetzungsproducten in sehr bedeutender Menge auftritt. Diese Erscheinung würde sich am leichtesten erklären, wenn die Eiweisssubstanz der Kürbissamen auch bei der Spaltung durch Säuren sehr viel Glutaminsäure, dagegen nur wenig Asparaginsäure, Leucin und Tyrosin lieferte. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Als wir die genannte Eiweisssubstanz nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann[2]) durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzten, erhielten wir neben Tyrosin eine sehr grosse Menge von Leucin, aber nur eine relativ geringe Quantität von Glutaminsänre; Aspara-

---

[1]) Bei Beurtheilung der obigen Zahlen ist ferner zu beachten, dass der Stickstoff des eiweissfreien Extractes höchst wahrscheinlich zum Theil peptonartigen Stoffen angehört. Als dieser Extract auf ein geringes Volum eingedunstet und dann mit Weingeist versetzt wurde, entstand eine starke Fällung, welche sich als stickstoffhaltig erwies. Die wässrige Lösung der ausgefällten Substanz gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Phosphorwolframsäure einen starken, flockigen Niederschlag.

[2]) Dies. Journ. [2] 7, 397.

ginsäure war in fast eben so grosser Menge vorhanden, als Glutaminsäure.

Wir verwendeten für diesen Versuch ca. 120 Grm. Eiweisssubstanz, welche wir aus den zuvor entfetteten Kürbissamen nach Ritthausen's Methode (wiederholte Extraction der zerkleinerten Masse mit kalihaltigem Wasser bei niedriger Temperatur und Ausfällung der Extracte mittelst Essigsäure) dargestellt hatten. Die Zersetzung derselben durch Salzsäure unter Zinnchlorürzusatz führten wir genau nach den von Hlasiwetz und Habermann gegebenen Vorschriften aus. Nach Beendigung des Erhitzens verdünnten wir die Flüssigkeit stark mit Wasser, entfernten das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dunsteten das Filtrat vom Schwefelzinn bis zum dünnen Syrup ein. Aus dem letzteren schied sich selbst bei mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte keine salzsaure Glutaminsäure aus (nur auf der Oberfläche bildete sich ein ganz dünnes, anscheinend krystallinisches Häutchen), — während eine in derselben Weise aus Conglutin von uns dargestellte Zersetzungsflüssigkeit in Folge der Abscheidung von salzsaurer Glutaminsäure zu einem Krystallbrei erstarrte.[1]) Dieses Verhalten deutete schon darauf hin, dass bei der Zersetzung des Kürbiseiweisses nicht viel Glutaminsäure entstanden war.

Wir verdünnten die Zersetzungsflüssigkeit nun mit Wasser, entfernten die Salzsäure durch feuchtes Silberoxyd, das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff und dunsteten im Wasserbade auf ein geringeres Volum ein. Beim Erkalten krystallisirte Tyrosin, leicht erkennbar an seinem Aussehen, seiner Schwerlöslichkeit und seinen Reactionen. Das Filtrat vom Tyrosin lieferte, nachdem es noch stärker eingedunstet war, in reichlicher Menge weisse Krusten und krümlige Massen, welche fast ausschliesslich aus Leucin bestanden; sie schlossen nur noch eine sehr geringe Menge von Tyrosin ein, welches nach dem von Hlasiwetz und

---

[1]) Das gleiche Verhalten beobachteten Hlasiwetz und Habermann bei der aus Caseïn erhaltenen glutaminsäurereichen Zersetzungsflüssigkeit.

Habermann vorgeschlagenen Verfahren entfernt wurde. Das Filtrat vom Leucin wurde mit Kupferoxydhydrat gesättigt und sodann mit Bleiessig ausgefällt (wobei es möglichst vermieden wurde, das letztere Reagens im Ueberschuss zuzusetzen). Es entstand ein der Menge nach nicht sehr bedeutender Niederschlag, welcher mit Hülfe der Wasserluftpumpe abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Nach den von Hlasiwetz und Habermann gemachten Angaben liess sich erwarten, dass dieser Niederschlag asparaginsaures und glutaminsaures Blei enthielt; und dies fanden wir auch bestätigt. Als wir denselben vermittelst Schwefelwasserstoff zersetzten, die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat sättigten und erkalten liessen, krystallisirte zuerst in lockeren, hellblauen Nadeln ein Salz, welches genau das Aussehen des asparaginsauren Kupfers besass. Zur Reinigung zersetzten wir es mit Schwefelwasserstoff und sättigten die freie Säure wieder mit Kupferoxydhydrat. In dem so erhaltenen Kupfersalz führten wir eine Kupferbestimmung aus.

1,111 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,3265 Grm. CuO = 23,46 % Cu, während asparaginsaures Kupfer = $C_4H_5CuNO_4 + 4\frac{1}{2}$ aq 23,02 % Cu verlangt. 0,138 Grm. der aus dem Kupfersalz abgeschiedenen, in feinen weissen Blättchen krystallisirten Säure gaben nach der Methode von Sachsse und Kormann 27,2 Ccm. Stickgas bei 20° und 720 Mm. Barometerstand. Der Stickstoffgehalt der Säure berechnet sich danach zu 10,67 %[1]) (während Asparaginsäure = $C_4H_7NO_4$ 10,53 % N verlangt).

Die Mutterlauge vom asparaginsauren Kupfer lieferte beim Eindunsten ein dem glutaminsauren Kupfer gleichendes Salz. Wir zersetzten dasselbe durch Schwefelwasserstoff und sättigten die freie Säure wieder mit Kupferoxydhydrat; beim Eindunsten der Flüssigkeit schied sich reineres glutaminsaures Kupfer als schweres, blaues, aus kleinen Prismen bestehendes Krystallpulver aus. Die daraus abgeschiedene Säure zeigte

---

1) Für die Berechnung ist zu beachten, dass nur die Hälfte des erhaltenen Stickgases aus der Asparaginsäure, die andere Hälfte aus der für die Zersetzung verbrauchten salpetrigen Säure stammt.

den Habitus der Glutaminsäure; sie krystallisirte in kleinen Blättchen.

0,194 Grm. derselben gaben nach der Methode von Sachsse und Kormann 34,6 Ccm. Stickgas bei 18° und 720 Mm. Barom. Der Stickstoffgehalt der Säure berechnet sich danach zu 9,70 %, während Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$ 9,52 % N verlangt.

Eine Auflösung der Säure in heisser Salzsäure lieferte beim Erkalten die charakteristischen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure.

Diese Angaben beweisen also, dass der Bleiessigniederschlag Asparaginsäure und Glutaminsäure einschloss. Von der ersteren Säure erhielten wir ungefähr doppelt so viel, wie von der Glutaminsäure.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlag wurde vermittelst Schwefelwasserstoff von den gelösten Metallen befreit und dann eingedunstet, bis es die Concentration eines dünnen Syrups besass. Aus letzterem schieden sich Krusten, welche das Aussehen des Rohleucins besassen, in nicht sehr beträchtlicher Menge aus; schliesslich aber gestand die ganze Flüssigkeit zu einer weichen, krümligen Masse (sie zeigte also ein ähnliches Verhalten, wie es Hlasiwetz und Habermann bei ihren Mutterlaugen beobachteten).

In der Meinung, dass vielleicht die Ueberführung des Kürbiseiweisses in krystallinische Spaltungsproducte uns nicht so vollständig gelungen sei, als es bei längerem Fortsetzen des Erhitzens mit Salzsäure möglich ist, kochten wir die Mutterlauge, deren Verhalten im Vorigen beschrieben wurde, noch drei Tage lang mit Salzsäure und Zinnchlorür. Die Flüssigkeit wurde mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn, mittelst Silberoxyd von der Salzsäure befreit und dann wieder eingedunstet. Sie zeigte aber das gleiche Verhalten, wie früher; durch die nochmalige Behandlung mit Salzsäure war sie also nicht krystallisationsfähiger geworden.

Wir sättigten sie nun noch einmal mit Kupferoxydhydrat und setzten dann ein wenig Bleiessig zu; es schied sich ein sehr geringer, dem Anschein nach aus asparaginsaurem Blei bestehender Niederschlag aus. Um aus dem Filtrate die darin vermuthlich noch vorhandene Glutaminsäure zu ge-

winnen, befreiten wir dasselbe mittelst Schwefelwasserstoff von den gelösten Metallen, sättigten dann in der Hitze mit Bariumcarbonat, verdunsteten die Lösung auf ein geringes Volum und fällten mit Weingeist. Es entstand eine starke Trübung; beim Stehen schied sich die ausgefällte Substanz als zähes, syrupartiges Liquidum am Boden und an den Wänden des Gefässes ab (während die darüber stehende Flüssigkeit klar wurde). Wir lösten dieses Liquidum (nach Entfernung der alkoholischen Mutterlauge) in Wasser und fällten das Barium mittelst Schwefelsäure genau aus. Das Filtrat vom Bariumsulfat lieferte nach dem Eindunsten nur wenig Glutaminsäurekrystalle; es schien, dass andere, durch den Alkohol mit ausgsfällte Substanzen die genannte Säure am Auskrystallisiren hinderten. Wir sättigten die Lösung daher mit Kupferoxydhydrat und versetzten mit salpetersaurem Silber (da sich nach den Beobachtungen von Hlasiwetz und Habermann Glutaminsäure in solcher Weise ausfällen lässt). Nach einiger Zeit schied sich ein Niederschlag aus, welcher nach der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff fast völlig reine Glutaminsäure lieferte. In dem Kupfersalz derselben wurden Kupferbestimmungen ausgeführt.

1) 0,8290 Grm. Substanz gaben 0,2670 Grm. CuO.
2) 0,8290 „ „ „ 0,2720 „ „

	Gefunden.		Berechnet für
	1.	2.	$C_5H_7CuNO_4 + 2H_2O$.
Cu =	25,72 %	26,20 %	25,99 %

In der aus dem Kupfersalz wieder abgeschiedenen Säure wurde der Stickstoff nach der Methode von Sachsse und Kormann bestimmt: 0,2045 Grm. Substanz gaben 35,4 Ccm. Stickgas bei 17° und 722 Mm. Barometerstand.

	Gefunden.	Berechnet für $C_5H_9NO_4$.
N =	9,53 %	9,52 %

Die vom glutaminsauren Barium abfiltrirte alkoholische Lösung lieferte nach dem Eindunsten weisse Krusten, welche jedenfalls zum grössten Theile aus Leucin bestanden; durch die Ausfällung der Glutaminsäure schien also die Krystallisationsfähigkeit der Flüssigkeit vermehrt worden zu sein.

Die letzte Mutterlauge verwandelte sich beim Stehen über Schwefelsäure wieder in eine weiche, unkrystallinische Masse.

Ueber die Quantität der erhaltenen Producte, welche wir so gut wie möglich zu bestimmen suchten, sind folgende Angaben zu machen: Das Gesammtgewicht dieser Producte mit Einschluss der in der Mutterlauge verbliebenen Substanzen[1]) betrug etwa 75 Grm. Vergleicht man diese Zahl mit dem für den Versuch verwendeten Eiweissquantum (120 Grm.), so ergiebt sich eine beträchtliche Differenz, welche ihre Erklärung darin findet, dass die verschiedenen, im Laufe der Operation erhaltenen Niederschläge (Schwefelzinn, Chlorsilber, Schwefelkupfer etc.) nicht vollständig ausgewaschen wurden, dass ferner bei der Aufsammlung der einzelnen Producte Verluste an Mutterlauge nicht zu vermeiden waren u. s. w. Von jenen 75 Grm. fallen

ungefähr 24 Grm. auf Leucin,
„ 2,5 „ „ Tyrosin,
„ 3 „ „ Asparaginsäure,
„ 4 „ „ Glutaminsäure,
„ 40 „ „ unbestimmbare Producte.

Ein Blick auf die vorstehenden Zahlen zeigt zunächst, dass die „unbestimmbaren Producte“ in sehr beträchtlicher Menge auftraten; zum grössten Theile gehörten dieselben der Mutterlauge an. Nach den Angaben von Hlasiwetz und Habermann enthalten die Mutterlaugen noch viel Leucin, daneben nur geringe Mengen anderer Producte. Nach Schützenberger sollen aber bei der Eiweisszersetzung neben Leucin stets noch andere Amidosäuren der Glycocollreihe, sowie auch wasserstoffärmere Körper (Leuceïne) entstehen; diese letzteren werden dann wohl unter jenen „unbestimmbaren Producten“ zu suchen sein.

Was die Zuverlässigkeit der obigen Zahlen betrifft, so glauben wir, dass die für Tyrosin angegebene Gewichtsmenge sich der Wahrheit am meisten nähert; denn Tyrosin lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht von den

[1]) Zur Bestimmung derselben wurde ein abgemessener Theil der Mutterlauge eingedampft, der Rückstand ausgetrocknet und gewogen.

übrigen Producten trennen. Vom Leucin dagegen war jedenfalls eine beträchtlich grössere Quantität vorhanden, als oben angegeben worden ist; denn in den Mutterlaugen steckt ja nach den Beobachtungen von Hlasiwetz und Habermann noch viel Leucin. Auch die für Asparaginsäure und Glutaminsäure angegebenen Gewichtsmengen sind vermuthlich zu niedrig; wir glauben aber, dass die betreffenden Angaben doch nicht sehr weit von der Wahrheit abweichen können.

Wenn aber auch die für die Gewichtsmengen der einzelnen Producte von uns gefundenen Zahlen im günstigsten Falle nur als annähernd richtig betrachtet werden können, so berechtigen sie doch jedenfalls zu der Schlussfolgerung, dass man bei der Spaltung des Kürbiseiweisses durch Salzsäure sehr viel Leucin, dagegen eine nicht bedeutende Quantität von Glutaminsäure und fast eben so viel Asparaginsäure als Glutaminsäure erhält, — dass demnach bei dieser Spaltung die verschiedenen Amidosäuren in ganz anderem Mengenverhältniss entstehen, als sie in den Kürbiskeimlingen sich vorfinden.

Es möge nun hier erwähnt werden, dass eine analoge Erscheinung bei den Lupinen zu beobachten ist.[1]) Aus der Eiweisssubstanz der Lupinen, dem Conglutin, erhielt Ritthausen bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure neben ansehnlichen Mengen von Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure nur 2 Proc. Asparaginsäure. Als wir Conglutin durch Erhitzen mit Salzsäure unter Zinnchlorürzusatz zersetzten und aus der Zersetzungsflüssigkeit die Asparaginsäure mittelst Bleiessig ausfällten, lieferten 100 Thle. Conglutin uns nur etwa 1,5 Thle. Asparaginsäure. In den Lupinenkeimlingen tritt dagegen das Asparagin in ausserordentlich grosser Quantität auf; 15tägige Keimlinge enthalten, wie schon früher erwähnt wurde, in der Trockensubstanz ungefähr 25 Proc. Asparagin. Der Eine von uns hat

[1]) Ausführlichere Mittheilungen über die in den Lupinenkeimlingen sich vorfindenden Eiweisszersetzungsproducte hoffen wir demnächst bringen zu können.

in Verbindung mit W. Umlauft[1]) die Eiweisszersetzung in solchen Keimlingen durch quantitative Bestimmungen zu verfolgen gesucht und dabei gefunden, dass vom Stickstoff der während der Keimung verloren gegangenen Eiweissstoffe sich 60—70 Proc. in Form von Asparagin vorfinden. Man kann also mit Hülfe des in den Lupinenkeimlingen vorgehenden Zersetzungsprocesses das Conglutin zum grössten Theile in Asparagin überführen, während man doch bei der Spaltung des Conglutins durch Säuren nur eine geringe Quantität von Asparaginsäure erhält.

Diese Erscheinungen erklären sich, wenn die Anschauungen richtig sind, welche der Eine von uns früher über den Verlauf der Eiweisszersetzung im Pflanzenorganismus ausgesprochen hat.[2]) Wir können nur das Wesentlichste derselben hier anführen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in den lebenskräftigen Pflanzenzellen eine, vielleicht mit der Athmung in Zusammenhang stehende abwechselnde Zertrümmerung und Neubildung von Eiweissmolekülen stattfindet. Für die Neubildung hat die Pflanze offenbar nicht ein Gemenge der verschiedenen stickstoffhaltigen Eiweisszersetzungsproducte nöthig, sondern es genügt ihr irgend eins derselben (denn es ist z. B. durch Knop und Wolf nachgewiesen worden, dass in Nährstofflösungen vegetirende Roggenpflanzen normal erwachsen, wenn ihnen als einzige Stickstoffquelle Leucin oder Tyrosin zugeführt wird; ein analoges Resultat erhielt Bente bei Ernährung von Maispflanzen mit Asparagin). Es ist nun möglich, dass die verschiedenen, beim Eiweisszerfall neben einander stehenden, stickstoffhaltigen Producte für die Eiweissneubildung in ganz ungleichem Maasse verbraucht werden, und dass nur diejenigen, welche der Regeneration zu Eiweiss länger widerstehen, sich in grösserer Menge ansammeln. Denken wir uns z. B., dass in einer Pflanze das Asparagin weit langsamer für die Eiweiss-

---

[1]) Landw. Jahrbücher **5**, 836.

[2]) E. Schulze, über Eiweisszersetzung im Pflanzenorganismus, Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich **23**, 366, sowie Botanische Zeitung 1879, S. 210.

neubildung verbraucht wird, als die übrigen Eiweisszersetzungsproducte, so muss nach öfterer Wiederholung des Eiweissbildungs- und Zersetzungsprocesses der grösste Theil vom Stickstoff des zerfallenen Eiweisses sich in Form von Asparagin vorfinden. In einer anderen Pflanze wird vielleicht Glutamin dasjenige Product sein, welches der Rückverwandlung in Eiweiss am längsten widersteht; es wird daher eine Anhäufung von Glutamin erfolgen. So würde es sich erklären, dass wir die Eiweisszersetzungsproducte in den Keimpflanzen in ganz anderem Mengenverhältniss vorfinden, als sie bei der Spaltung von Eiweissstoffen durch Säuren oder Alkalien entstehen, — dass insbesondere diejenige Amidosäure, welche in letzterem Falle stets in grösster Menge erhalten wird, nämlich das Leucin, in den Keimpflanzen in der Regel nur in sehr geringer Menge aufzutreten scheint.[1])

Wenn diese Annahmen richtig sind, so würde das Protoplasma der lebenskräftigen, athmenden Zellen als die Bildungsstätte der Eiweisszersetzungsproducte anzusehen sein, und das Material, aus welchem diese Producte entstehen, wären die Eiweissstoffe des Protoplasmas.

Aus diesen Vorstellungen würden vielleicht auch noch Schlussfolgerungen auf die Rolle, welche die von v. Gorup-Besanez u. A. in den Samen und Keimlingen aufgefundenen Fermente während der Keimung spielen, zu ziehen sein. Es ist möglich, dass diesen Fermenten nur die Aufgabe zufällt, die Reserveeiweissstoffe der Samen in Lösung überzuführen (zu peptonisiren) und so dem in der Entwicklung begriffenen Embryo zugänglich zu machen, während der Zerfall der Eiweissstoffe in krystallinische Spaltungsproducte (Amidosäuren etc.) nur im Zellprotoplasma des wachsenden Keimlings stattfindet. Man würde dann eine Erklärung für die Thatsache haben, dass es bis jetzt nicht hat gelingen wollen, mit Hülfe der aus den Samen und Keimlingen abgeschie-

[1]) Von den bisher genauer untersuchten Keimpflanzen machen nur die Wickenkeimlinge eine Ausnahme, da dieselben nach den Untersuchungen von v. Gorup-Besanez ziemlich viel Leucin enthalten.

denen Fermente die Eiweissstoffe in andere Producte, als in Peptone überzuführen.[1])

An der im Protoplasma stattfindenden Spaltung von Eiweisssubstanzen sind Fermente vielleicht ganz unbetheiligt. „Es ist sehr fraglich — so sagt ein hervorragender Pflanzenphysiologe[2]) — ob der Organismus jemals Fermente bilde, welche innerhalb des Plasmas wirksam sein sollen; denn hier bedarf er ihrer nicht, weil ihm in den Molecularkräften der lebenden Substanz viel energischere Mittel für chemische Wirkung zu Gebote stehen."

Zürich, agricultur-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, im Juli 1879.

Ueber das Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure und über die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds;

von

R. Schneider.

Es ist bekannt, dass manche Sorten des käuflichen Wismuths kleine Mengen von Arsen enthalten. Auch diejenigen Handelssorten, die den erzgebirgischen Quellen entstammen, und auf die man in Deutschland für die technische und pharmaceutische Verwendung fast ausschliesslich angewiesen ist, enthalten in nicht seltenen Fällen etwas Arsen. Zwar ist das von den Hauptproductionsstätten für Wismuth, den Königl. sächsischen Blaufarbenwerken, zur Zeit in den Handel

---

[1]) Man vergl. die Angaben von v. Gorup-Besanez und H. Will, Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1478 und 8, 1510, so wie von van der Horst, Naturforscher, Jahrg. XI, S. 108.

[2]) C. v. Nägeli, Theorie der Gährung (München 1879), S. 12.

geführte Raffinatwismuth fast frei davon[1]; in anderen, gleichfalls sächsischen Wismuthsorten dagegen findet sich Arsen, bisweilen in Mengen, die 0,5 Proc. erreichen oder sogar etwas übersteigen.

Wird ein solches arsenhaltiges Wismuth in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 mit der Vorsicht aufgelöst, dass dabei keine stärkere Erwärmung stattfindet — am besten also unter allmählichem Eintragen kleiner Mengen des Metalls in die kalte Säure, nöthigenfalls unter äusserer Abkühlung des Gefässes —, so erhält man, vorausgesetzt, dass nicht etwa zugleich Zinn oder Antimon zugegen ist, eine völlig klare Lösung.

Wird dagegen dasselbe Wismuth in zuvor erhitzte Salpetersäure von derselben Stärke eingetragen und unter fortdauerndem starkem Erhitzen darin aufgelöst, so fängt die Flüssigkeit sehr bald an sich zu trüben unter Ausscheidung eines weissen, dichten Pulvers, das auch durch erneuten Zusatz von Salpetersäure zur Flüssigkeit nicht zum Verschwinden gebracht wird.

Die Erklärung für dies Verhalten (das übrigens auch bei der Analyse metallischer Legirungen beachtet zu werden verdient) ist einfach die folgende:

Wird arsenhaltiges Wismuth bei möglichst niedriger Temperatur in Salpetersäure aufgelöst, so oxydirt sich das Arsen nur zu arseniger Säure; da aber arsenigsaures Wismuthoxyd in Salpetersäure sehr leicht löslich ist, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Findet dagegen bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das arsenhaltige Wismuth von vorn herein starke Erhitzung statt, so verwandelt sich das Arsen sofort in Arsensäure; diese aber bildet bekanntlich mit Wismuthoxyd ein in Salpetersäure zwar nicht ganz unlösliches, aber doch ein sehr schwer lösliches Salz. Das weisse, dichte Pulver, das sich unter den angedeuteten Be-

---

[1] So wenigstens verhält es sich mit einem von Gehe in Dresden bezogenen, mir jetzt zur Untersuchung vorliegenden Brode von Raffinatwismuth.

dingungen ausscheidet, ist also nichts Anderes als arsensaures Wismuthoxyd.

Dieses Salz, auf das ich bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher zurückkommen werde, ist in Wasser so gut wie unlöslich. Die mehrfach gemachte Angabe, dass es auch in Salpetersäure unlöslich sei, ist nicht richtig: es wird von dieser Säure in geringer Menge aufgelöst, und zwar mehr von heisser als von kalter, und mehr von concentrirter als von verdünnter Säure. Dagegen ist es, wie Salkowski[1]) beobachtet hat, bei Anwesenheit von Arsensäure oder von arsensaurem Kali selbst in starker Salpetersäure unlöslich.

Ich habe nun gefunden, dass das arsensaure Wismuthoxyd auch unlöslich ist in einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd, die möglichst wenig freie Salpetersäure enthält.[2]) Dies Verhalten verdient Beachtung, denn es giebt, wie im Folgenden näher gezeigt werden wird, das willkommene Mittel an die Hand, direct aus arsenhaltigem Wismuth völlig arsenfreies basisch-salpetersaures Wismuthoxyd (das Bismuthum subnitricum der Pharmacopöe) darzustellen.

Das Wismuth, das bei der hier zu besprechenden Untersuchung als Material gedient hat, war von der hiesigen Firma Lampe, Kaufmann u. Co. in Form eines etwa 10 Kilo wiegenden Bruchstücks von einem grösseren Kuchen und unter der Bezeichnung „sächsisches Wismuth“ bezogen. Dasselbe gab vor dem Löthrohr eine starke und deutliche Reaction auf Arsen; es zeigte grossblätterigen Bruch und auf den frischen, breiten Bruchflächen eine nur sehr schwach in's Röthliche getönte Farbe.

Behufs der Analyse wurden 2,012 Grm. des zuvor in staubfeines Pulver verwandelten Metalles mit dem Sechsfachen eines Gemenges

---

1) Dies. Journ. **104**, 170.

2) Es mag bei dieser Gelegenheit an das analoge Verhalten des phosphorsauren Wismuthoxyds erinnert werden. H. Rose sagt in der französischen Ausgabe seines analytischen Handbuchs (Bd. I, S. 139) betreffs des Niederschlages, der durch phosphorsaures Natron in Wismuthlösungen hervorgebracht wird, wörtlich: „il n'est cependant pas soluble dans un excès de la dissolution de sesquioxyde de bismuth.“

aus gleichen Theilen reiner Soda und Schwefel geschmolzen; der wässrige Auszug der Schmelze wurde mit Salzsäure übersättigt, der Niederschlag (durch wenig mit in die Lösung der Schmelze übergegangenes Kupfer licht bräunlich gefärbt) nach 18 Stunden abfiltrirt, völlig ausgewaschen und einige Zeit mit verdünntem Ammoniak behandelt. Das ammoniakalische Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, der Flüssigkeit zur Sicherheit noch etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt und das ausgeschiedene Schwefelarsen auf bekannte Weise in arsensaure Ammoniak-Magnesia verwandelt. Diese wog nach dem Trocknen bei 98⁰ 0,026 Grm.

Das bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser hinterbliebene Schwefelwismuth[1]) wurde durch Salpetersäure zersetzt und aus der Lösung durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt. Dieses wog nach dem Glühen 2,222 Grm. Aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat wurde durch einige Tropfen Salzsäure eine Spur Silber gefällt. Die vom Chlorsilber (0,0025 Grm.) abfiltrirte Flüssigkeit, die noch eine Spur Kupfer enthielt, wurde auf einen kleinen Rest abgedampft, derselben die Lösung der geringen Kupfermenge zugesetzt, die in den wässrigen Auszug der Schmelze übergegangen und dem mit Ammoniak behandelten Schwefel (s. oben) durch Digestion mit Salpetersäure entzogen war. Das durch Kali gefällte Kupferoxyd wog 0,008 Grm,

Es wurden also gefunden:

99,011	Proc.	Wismuth,
0,099	„	Silber,
0,318	„	Kupfer,
0,510	„	Arsen.
99,938		

Das untersuchte Wismuth erweist sich daher — in Uebereinstimmung mit seinem Verhalten vor dem Löthrohr — als eine ungewöhnlich arsenreiche Sorte. Dasselbe enthält übrigens ausser den angeführten Bestandtheilen Spuren von Selen, wie an einer späteren Stelle näher nachgewiesen werden wird.

Bei der weiteren Untersuchung dieses Wismuths wurde nun wiederholt beobachtet, dass wenn die Auflösung des Metalls in Salpetersäure unter starkem Erhitzen und unter

---

[1]) Das Schwefelwismuth war, ehe es zur weiteren Behandlung kam, der Sicherheit halber nochmals mit Soda und Schwefel geschmolzen und der wässrige Auszug der Schmelze auf Arsen untersucht worden: es fand sich keine Spur davon.

Vermeidung eines Ueberschusses von Säure stattgefunden hatte, die von dem weissen Bodensatz sorgfältig abgeklärte Lösung Arsen in nachweisbarer Menge nicht enthielt. Es war demnach die ganze Menge des Arsens und zwar allem Anschein nach als arsensaures Wismuthoxyd im unlöslichen Rückstande hinterblieben; daraus aber durfte mit einiger Berechtigung auf die Unlöslichkeit dieses Salzes in einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd geschlossen werden.

Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, wurde bei einer zweiten, mit demselben Wismuth angestellten Analyse folgendermaassen verfahren:

2,075 Grm. des gröblich gepulverten Metalls wurden in der eben nöthigen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 unter starkem Erhitzen gelöst und die Lösung nach längerem Stehen in einem Cylinderglase völlig klar von dem weissen Bodensatz abgegossen. Dieser wurde, um einer theilweisen Auflösung des arsensauren Wismuthoxyds sicher vorzubeugen, mit wenig Wasser auf ein kleines gewogenes Filter übertragen und mit Wasser völlig ausgewaschen. Bei dieser Behandlung konnte freilich nicht vermieden werden, dass dem arsensauren Wismuthoxyd eine kleine Menge von basischem Wismuthnitrat beigemengt blieb; doch war dies für die genaue Bestimmung des Arsens in keiner Weise nachtheilig. Der getrocknete Rückstand, dessen Gewicht beiläufig 0,064 Grm. betrug, wurde darauf mit Soda und Schwefel geschmolzen, und das in die wässrige Lösung der Schmelze übergegangene Arsen auf bekannte Weise in arsensaure Ammoniak-Magnesia verwandelt. Diese wog nach dem Trocknen bei 98^{0} 0,0265 Grm.

In der erhaltenen Wismuthlösung, nachdem derselben die kleine von der Arsensäure getrennte Menge Wismuthoxyd zugefügt war, wurden ebenso wie bei der ersten Analyse Wismuth, Silber und Kupfer bestimmt. Es wurden erhalten 2,292 Grm. Wismuthoxyd, 0,0025 Grm. Chlorsilber und 0,008 Grm. Kupferoxyd.

Hiernach ergiebt sich die Zusammensetzung des Wismuths zu

99,031	Proc.	Wismuth,
0,092	„	Silber,
0,308	„	Kupfer,
0,504	„	Arsen.
99,935		

Wie man sieht, stimmt die bei dieser Analyse (und zwar lediglich im unlöslichen Rückstande) gefundene Arsen-

menge mit der bei der ersten Analyse beobachteten (0,510 Proc.) fast genau überein, und daraus ergiebt sich denn mit einfacher Consequenz, dass das arsensaure Wismuthoxyd in einer concentrirten und möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in der That so gut wie unlöslich ist.

Um dies indess uoch sicherer zu beweisen, und um zugleich auf experimentellem Wege festzustellen, ob und in wie weit sich die Unlöslichkeit des arsensauren Wismuthoxyds für die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds verwerthen lasse, wurde mit einer etwas höher gegriffenen Menge, und zwar mit 20 Grm., desselben Wismuths folgender Versuch angestellt.

Das gröblich gepulverte Metall wurde schnell hinter einander in kleinen Portionen in 100 Grm. Salpetersäure (1,2), die vorher bis auf 75° erhitzt worden waren, eingetragen. Anfangs und bis etwa ein Drittel des Metalls gelöst war, blieb die Flüssigkeit klar, dann trat unter Ausscheidung von arsensaurem Wismuthoxyd Trübung ein, die sich schnell und zusehends in dem Maasse verstärkte, als der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure ab- und zugleich der Gehalt derselben an Wismuthnitrat zunahm. Nach völliger Auflösung des Metalls wurde das Ganze noch kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt.

Nach mehrtägigem Stehen konnte die Lösung völlig klar und fast ganz vom weissen, dichten Bodensatz abgegossen werden. Der letztere, dem übrigens kein basisch-salpetersaures Wismuthoxyd beigemengt war, wurde darauf mit etwas kalter, mässig verdünnter Essigsäure — worin, wie inzwischen beobachtet worden war, arsensaures Wismuthoxyd nahezu unlöslich ist — auf ein gewogenes Filter übertragen, zuerst mit stärker verdünnter Essigsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug 0,483 Grm. Da derselbe indess bei der Behandlung mit Salzsäure, worin sich arsensaures Wismuthoxyd bekanntlich sehr leicht auflöst, 0,002 Grm. unlöslichen Rückstand (darin eine Spur Selen) hinterliess, so betrug das Gewicht in Wirklichkeit nur 0,481 Grm.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten arsensauren Wismuthoxyds ist nach der Untersuchung von Salkowski (l. c.) ausgedrückt durch die Formel:

$$Bi_2O_3, As_2O_5 + H_2O.$$

Legt man diese der Berechnung zu Grunde, so ergiebt sich aus jenen, als unlöslicher Rückstand hinterbliebenen 0,481 Grm. arsensauren Wismuthoxyds der Arsengehalt des angewandten Wismuths zu 0,507 Proc.

Die nahe Coincidenz dieser Zahl mit den Ergebnissen der früheren Bestimmungen (0,510 und 0,504 Proc. As) liess zwar schon erkennen, dass in die vom Bodensatz klar abgegossene Lösung Arsen nicht oder doch höchstens in Spuren übergegangen sein konnte; trotzdem wurde diese Lösung genau auf Arsen untersucht.

Der zehnte Theil derselben, worin etwa 2 Grm. Wismuth enthalten waren, wurde nach Zusatz von 2 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und der Rückstand, nachdem er so lange im Wasserbade erwärmt war, als noch saure Dämpfe entwichen, mit dem dreifachen Gewicht chlorfreier Soda und eben so viel Schwefel geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser erschöpft, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Der gefällte, durch eine Spur von beigemengtem Schwefelkupfer schwach bräunlich gefärbte Schwefel wurde nach 18stündigem Stehen der Flüssigkeit abfiltrirt, vollständig ausgewaschen, vom Filter abgespritzt und einige Zeit mit verdünntem Ammoniak behandelt.

Der vom abfiltrirten ammoniakalischen Auszuge hinterbliebene, höchst unbedeutende Abdampfrückstand wurde zwei Mal mit wenig Salpetersäure aufgenommen und damit zur Trockne verdunstet, darauf mit einigen Tropfen Salpetersäure in einen kleinen Porzellantiegel übertragen, die Flüssigkeit mit reiner Soda schwach übersättigt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand bei langsam gesteigerter Hitze geschmolzen. Die erkaltete Masse wurde mit einem Ueberschuss von reiner Schwefelsäure bis zur Vertreibung der Salpetersäure erhitzt, der saure Rest in wenig destil-

lirtem Wasser gelöst, und die Lösung in den Marsh'schen Apparat übertragen.

Nach $^1/_4$ stündigem Durchleiten des Gases durch die an zwei Stellen zum Glühen erhitzte Glasröhre wurde ein deutlicher Arsenspiegel nicht beobachtet. Auch das aus dem Rest der Lauge bereitete basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, in der oben angegebenen Weise geprüft, wurde, wie zu erwarten war, völlig frei von Arsen gefunden.

Nach diesen nicht ungünstigen Versuchsergebnissen erübrigte nur noch, für die technische Brauchbarkeit der immerhin nur im kleineren Maassstabe geprüften und bewährt gefundenen Methode durch im Grossen ausgeführte Versuche die experimentellen Beweise zu erbringen.

Es sind daher auf meine Veranlassung und nach den von mir gegebenen Andeutungen im Laboratorium der hiesigen königl. Hofapotheke einige Versuche angestellt worden, bei denen jedesmal 2 Kgrm. desselben Wismuths zur Verwendung kamen, dessen Analyse oben (S. 421) mitgetheilt ist, und das wegen seines ungewöhnlich hohen Gehaltes an Arsen für den vorliegenden Zweck besonders geeignet erschien. Diese Versuche, unter der umsichtigen Leitung des Herrn Hofapothekers Dr. Hörmann ausgeführt, haben die Brauchbarkeit der in Rede stehenden Methode auch für den grösseren Maassstab in erfreulicher Weise bestätigt.

Ich fasse das Wesentliche über die Ausführung und die Ergebnisse dieser Versuche im Folgenden kurz zusammen, wobei ich zugleich bemerke, dass die in den verschiedenen Arbeitsstadien genommenen Proben alle von mir selbst untersucht worden sind.

1. Die Auflösung des Wismuths und der unlösliche Rückstand.

Das Wismuth (je 2 Kgrm.) wurde als gröbliches Pulver in die zuvor auf 75—90° erhitzte Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,2) ohne Unterbrechung in kleinen Portionen eingetragen, so dass unter steter lebhafter Gasentwicklung eine heftige Einwirkung stattfand. Als diese gegen das Ende der

Operation und in dem Maasse, als die Flüssigkeit an freier Salpetersäure mehr und mehr verarmte, sich abzuschwächen begann, wurde sie durch etwas verstärktes Erhitzen der Wismuthlösung zu unterstützen versucht.

Auch bei diesen, im grösseren Maassstabe ausgeführten Versuchen wurde beobachtet, dass, sobald etwas mehr als ein Drittel des Wismuths in die Säure eingetragen war, Trübung durch sich ausscheidendes arsensaures Wismuthoxyd eintrat.

Zugleich aber zeigte sich, dass wenn auf 2 Kgrm. Wismuth — gemäss der bisherigen Vorschrift — nur 9 Kgrm. Salpetersäure angewendet wurden, nach erfolgter Auflösung des Metalls, und schon während derselben, eine ziemlich starke Ausscheidung von basisch-salpetersaurem (neben dem arsensauren) Wismuthoxyd stattfand. Es beruht dies offenbar darauf, dass in Folge der lebhaften Gasentwicklung, von der die Auflösung des Wismuths begleitet war, ein Theil der Salpetersäure sich, ohne zur Wirkung gelangt zu sein, verflüchtigt hatte.

Da nun einerseits, wollte man der möglichst vollständigen Oxydation des Arsens zu Arsensäure sicher sein, die heftige Action bei der Auflösung des Metalls nicht abgeschwächt werden durfte, andererseits die Anbringung einer Vorrichtung zur Condensation der entweichenden Salpetersäure den Apparat unbeholfen gemacht und das gleichmässige Eintragen des Metalls wesentlich erschwert haben würde, so wurden bei den späteren Versuchen 10 Kgrm. Salpetersäure (auf 2 Kgrm. Wismuth) angewendet. Bei diesem Verhältnisse war die Ausscheidung von basischem Wismuthnitrat eine verhältnissmässig nur unbedeutende, ihr Gewicht betrug im Durchschnitt etwa 50 Grm.

Wenn schon diese Ausscheidung einen geringen Verlust bezeichnet, so hat sie doch auch, wie mir scheint, ihre vortheilhafte Seite, denn sie beweist, dass in der Wismuthlauge keine oder doch nur noch sehr wenig freie Salpetersäure enthalten ist, und sie bietet daher für die möglichst vollständige Abscheidung des arsensauren Wismuthoxyds eine nicht zu unterschätzende Gewähr.

Um das im unlöslichen Rückstande hinterbliebene arsensaure Wismuthoxyd wenigstens annähernd seiner Menge nach zu bestimmen, wurde der Rückstand mit Salpetersäure digerirt; dabei löste sich freilich in dem unvermeidlichen Ueberschuss von Salpetersäure neben dem basisch-salpetersauren auch etwas arsensaures Wismuthoxyd, die Hauptmenge desselben aber blieb ungelöst. Es wurden auf diese Weise bei jeder Arbeit (aus je 2 Kgrm. Wismuth) einige 40 Grm. arsensaures Wismuthoxyd [1]) erhalten.

2. Die Wismuthlauge.

Wollte man, wie es bei der jetzt üblichen Methode zu geschehen pflegt, die Wismuthlauge, ohne sie vom unlöslichen Rückstande zu trennen, mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnen, so würde man einen schweren, die Brauchbarkeit des ganzen Verfahrens in Frage stellenden Fehler begehen. Das arsensaure Wismuthoxyd ist nämlich nur in einer concentrirten Wismuthnitratlauge unlöslich, von verdünnter Wismuthlauge dagegen wird es in zwar geringer, immerhin aber beachtenswerther Menge aufgelöst. Jede Verdünnung muss daher nachtheilig wirken.

15 Grm. einer solchen verdünnten Lauge, die einige Zeit mit dem unlöslichen Bodensatz in Berührung geblieben war, gaben, nach der oben S. 424 beschriebenen Methode untersucht, einen ziemlich starken

---

[1]) Als dies Salz, das übrigens schmutzig weiss erschien, behufs vollständiger Entwässerung stark erhitzt wurde, zeigte sich der charakteristische Geruch nach verbrennendem Selen, auch beschlug die untere Wand des Tiegeldeckels mit einem schwachen, schwarzbraunen Anflug, der sich bei der Untersuchung (Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit schwefliger Säure) als Selen zu erkennen gab. Die Menge dieses Selens war augenscheinlich nur eine sehr geringe, und wenn man berücksichtigt, dass sie aus 2 Kgrm. Wismuth herrührte, so ergiebt sich, dass im letzteren in der That nur Spuren von Selen enthalten waren.

Schwer zu erklären ist es, wie das Selen, obschon es während der Auflösung des Wismuths dauernd der Wirkung heisser Salpetersäure ausgesetzt war, sich — und zwar allem Anschein nach zum bei Weitem grössten Theile — der Oxydation entziehen und im unlöslichen Rückstande hinterbleiben konnte.

und dichten Arsenspiegel, während in der concentrirten Lauge, wie sogleich gezeigt werden soll, nur Spuren von Arsen enthalten waren.

Die concentrirte Lauge darf daher nicht mit Wasser verdünnt werden; sie ist, nachdem sie behufs völliger Klärung durch (mit heisser Salpetersäure ausgezogenen) Asbest filtrirt worden, ohne Weiteres zur Krystallisation abzudampfen.

Demgemäss wurde hier verfahren. Zunächst aber wurde die geklärte, concentrirte Lauge genau auf Arsen geprüft.

10 Grm. einer solchen, ganz ebenso wie die verdünnte Lauge untersucht, gaben einen höchst unbedeutenden Arsenspiegel von nur ganz geringer Erstreckung, und nur beim Dahinterhalten einer weissen Porzellanfläche deutlich erkennbar.

Ich habe versucht, die Menge von Arsen, durch welche diese schwache Spiegelbildung verursacht war, quantitativ zu bestimmen. Dabei wurden aus 20 Grm. derselben Lauge 0,25 Mgrm. Schwefelarsen[1]), entsprechend 0,19 Mgrm. Arsen, abgeschieden. Es wareu folglich in jenen 10 Grm. Lauge, die im Marsh'schen Apparate den schwachen Spiegel gegeben hatten, 0,095 Mgrm. oder $\frac{95}{10000000}$ Arsen enthalten.

Es handelt sich hier also, wie man sieht, nur um Spuren von Arsen, wie sie zwar durch das Marsh'sche Verfahren bei dessen hoher Schärfe noch zur Anschauung gelangen, wie sie aber bei unseren gewöhnlichen gewichtsanalytischen Methoden, selbst wenn das Untersuchungsobject in relativ grosser Menge angewendet wird, kaum noch mit völliger Sicherheit bestimmbar sind.

Dass bei diesen im Grossen ausgeführten Versuchen die Lauge überhaupt nicht völlig arsenfrei erhalten wurde, dürfte seinen Grund darin haben, dass bei der Auflösung des Wismuths, und zwar im letzten Stadium derselben, in Folge der Verarmung der Flüssigkeit an freier Salpetersäure und der

---

[1]) Auch bei dieser Bestimmung wurde die auf S. 424 beschriebene Methode angewendet, mit dem Unterschiede jedoch, dass der vom Ammoniakauszuge hinterbliebene Abdampfrückstand wieder mit einigen Tropfen Ammoniak aufgenommen, die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einigen Tropfen klaren Schwefelwasserstoffwassers versetzt wurde. Erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit im verschlossenen Reagensglase schied sich die oben angegebene Spur vom Schwefelarsen ab.

dadurch bedingten abgeschwächten Einwirkung der letzteren auf den Rest des Wismuths, Spuren von Arsen sich der völligen Oxydation zu Arsensäure entzogen und als arsenige Säure in die Lösung übergingen. — Arbeitet man im kleinen Maassstabe, der es besser als der grosse gestattet, durch fortgesetztes stärkeres Erhitzen der Flüssigkeit bis zur völligen Auflösung des Wismuths eine energische Action zu unterhalten, so gelingt es, wie der oben S. 424 beschriebene Versuch zeigt, ohne Weiteres eine arsenfreie Lauge zu gewinnen.

3. Der Krystallanschuss und das basische Salz.

Glücklicherweise war die in die Wismuthlauge übergegangene Arsenmenge, wie die oben mitgetheilten Zahlen beweisen, äusserst gering und viel zu unbedeutend, als dass sie im weiteren Verlaufe der Arbeit die Darstellung von arsenfreiem, basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd zu beeinträchtigen vermocht hätte.

In der That erwiesen sich schon die aus der Lauge durch Abdampfen erhaltenen Krystallanschüsse von neutralem Salz, nachdem sie gründlich mit salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschen waren, frei von Arsen.

Zur Untersuchung wurden jedesmal 2,5—3 Grm. der Krystalle verwendet. Sie wurden in 5—10 Ccm. Wasser vertheilt, 2 Grm. concentrirter Schwefelsäure zugefügt und damit zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand wurde mit Soda und Schwefel geschmolzen. Die weitere Untersuchung erfolgte ganz ebenso, wie es auf S. 424 angegeben ist, unter schliesslicher Zuhülfenahme des Marsh'schen Apparates. Es wurde in keinem Falle eine deutliche Spiegelbildung beobachtet.

Das in der ursprünglichen Lösung enthaltene Arsen war demnach ganz in die von den Krystallen getrennte Mutterlauge übergegangen. In dieser aber, die übrigens bei der Untersuchung (von nur 3 Grm.) starke Arsenspiegel gab, konnte es offenbar nur in einer leicht löslichen Form enthalten sein, also wohl schwerlich als arsensaures, sehr wahr-

scheinlich dagegen als arsenigsaures Wismuthoxyd. Ich finde hierin eine Bestätigung für die oben ausgesprochene Ansicht, wonach bei der Auflösung des Wismuths, und zwar gegen das Ende der Operation Spuren von Arsen als arsenige Säure in Lösung übergehen.

Obschon es nun nicht zweifelhaft erscheinen konnte, dass auch das aus den Krystallanschüssen (nach dem üblichen Verfahren) bereitete basisch-salpetersaure Salz frei von Arsen sein müsse, so habe ich doch zur völligen Sicherheit das bei den verschiedenen Darstellungen gewonnene Präparat genau auf Arsen untersucht. Dabei wurden zu den einzelnen Versuchen je 2 Grm. des basischen Salzes angewendet; übrigens wurde ganz ebenso verfahren, wie bei der Untersuchung der Krystallanschüsse. Es zeigte sich in keinem einzigen Falle auch nur die geringste Spiegelbildung, die Präparate waren also sämmtlich völlig arsenfrei.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 2 Kgrm., kam also dem Gewichte des angewandten Wismuths nahezu gleich.

Wenn es nach den vorstehenden Darlegungen als ausgemacht gelten darf, dass sich direct aus arsenhaltigem Wismuth völlig arsenfreies, basisch-salpetersaures Salz darstellen lässt, so möchte es kaum noch angezeigt erscheinen, das zu pharmaceutischen Zwecken dienende Wismuth vor seiner Verwendung behufs Entfernung des Arsens einer besonderen Reinigung zu unterwerfen. Ohnehin führen die für den Zweck dieser Reinigung in Vorschlag gebrachten Methoden nicht alle mit gleicher Sicherheit zum Ziele; ausserdem pflegen dieselben, mag man sich nun der Schmelzung des rohen Metalls mit Salpeter, oder mit einem Gemenge von Schwefel und Soda, oder (nach dem Vorschlage von C. Mehu[1]) mit Weinstein bedienen, mit nicht unerheblichen Verlusten an Wismuth verbunden zu sein. Gerade dasjenige Reinigungsverfahren, das ich nach eigenen Beobachtungen — wofern es sich nur um die sichere Beseitigung des Arsens

[1]) Annuaire Pharm. 1873, S. 23.

handelt — als das wirksamste anzusprechen Grund habe, (Zusammenschmelzen des fein gepulverten Wismuths mit $^1/_8$ Soda und $^1/_{64}$ Schwefel) bedingt einen empfindlichen Verlust in Folge der Bildung des früher von mir[1]) beschriebenen Schwefelsalzes Na_2S, Bi_2S_3, welches in die über dem Wismuth sich ansammelnde Schmelze (unpassend Schlacke genannt) übergeht.

Ob die von Thürach[2]) zur Darstellung eines völlig eisenfreien Wismuths bewährt gefundene Methode ($^1/_4$stündiges Schmelzen des rohen Wismuths unter einer Decke von chlorsaurem Kali mit einem Zusatz von 2—5 Proc. Soda) auch ein völlig arsenfreies Metall liefert, muss wohl als zweifelhaft angesehen werden.

Auch wenn man nach dem Vorschlage von Biltz[3]) das rohe Wismuth in einer eisernen Schale unter einem das geschmolzene Metall deckenden Gemisch von Kalihydrat und Salpeter unter stetem Umrühren eine Stunde lang stark erhitzt, gelingt es nach Biltz's eigenen Beobachtungen nicht, ein völlig arsenfreies Wismuth zu erhalten.

Dass, wenn ungereinigtes, arsenhaltiges Wismuth nach dem bisher üblichen Verfahren auf basisches Wismuthnitrat verarbeitet wird, auf die Gewinnung eines völlig arsenfreien Präparates nicht mit Sicherheit zu zählen ist, darüber dürfte kaum ein Zweifel bestehen.

Nichts desto weniger lässt die deutsche Pharmacopöe zur Darstellung des Bismuth. subnitr. gewöhnliches, also ungereinigtes Wismuth anwenden, verlangt aber zugleich ein von Arsen völlig freies Präparat. Es muss demnach wohl vorausgesetzt worden sein, dass die zur Bereitung des letzteren vorgeschriebene Methode für die vollständige Entfernung des etwa vorhandenen Arsens hinreichende Garantie biete. Diese Voraussetzung ist nach meinem Dafürhalten nicht zutreffend.

---

1) Pogg. Ann. **138,** 309.

2) Dies. Journ. [2] **14,** 309.

3) Kritische u. praktische Notizen zur Pharmacopoea Germanica. Erfurt 1878, Artikel: Bismuth. subnitr.

Wird, wie die Pharmacopöe vorschreibt, das Wismuth allmählich in die kalte Salpetersäure eingetragen und nur zuletzt die Wirkung durch mässiges Erwärmen (leni calore) unterstützt, so sind das gerade die Bedingungen, unter denen nicht arsensaures, sondern wesentlich arsenigsaures Wismuthoxyd entsteht.

Dieses Salz, das in Salpetersäure sehr leicht löslich ist, geht nun vollständig in die Wismuthlauge über, um sich, wenn auch in allmählich verringerter Menge, durch alle weiteren Stadien der Arbeit hindurchzuziehen, und um schliesslich selbst das zu fällende basisch-salpetersaure Salz mit einer bedenklichen Verunreinigung zu bedrohen. Man erwäge, dass wenn 2 Kgrm. eines Wismuths, das $^1/_4$ Proc. Arsen enthält (ein nicht seltener Fall), kalt in Salpetersäure gelöst werden, 6,6 Grm. arsenige Säure in die Lauge gelangen. Zur vollständigen und sicheren Beseitigung solcher Mengen arseniger Säure (oder der entsprechenden Mengen von arsenigsaurem Wismuthoxyd) dürften alle in der Methode selbst liegenden Reinigungsmomente (partielle Fällung der Lauge durch Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung, Auskrystallisiren des neutralen und Fällung des basischen Salzes) sich kaum als hinreichend wirksam und durchgreifend erweisen.

Kurz, die von der deutschen Pharmacopöe für die Bereitung des Bismuth. subnitr. gegebene Vorschrift lässt bezüglich der vollständigen Entfernung des Arsens die wünschenswerthe Sicherheit vermissen.

Auch das in chemischen Fabriken dargestellte basisch-salpetersaure Wismuthoxyd ist nicht immer völlig frei von Arsen. In der That lassen sich in manchen (nicht in allen) Sorten des käuflichen Präparates unschwer kleine Mengen von Arsen nachweisen, besonders wenn man die letzte Entscheidung über die Anwesenheit desselben dem Marsh'schen Apparate überlässt.

Dies wird auch von anderen Seiten bestätigt.

Schon vor längerer Zeit hat Herapath[1]) auf den oft

---

[1]) Pharm. J. Trans. IV, S. 302.

0,05 bis 0,1 Proc. betragenden Arsengehalt der käuflichen, als Arzneimittel verwendeten Wismuthsalze aufmerksam gemacht.[1])

Biltz (l. c.), der sich mit dem betreffenden Gegenstande sehr eingehend beschäftigt zu haben scheint, hat es geradezu ausgesprochen, dass ihm bis jetzt kein basisches Wismuthnitrat vorgekommen sei, welches sich absolut frei von Arsen gezeigt hätte.

Bei dieser Sachlage und da noch häufig genug arsenhaltiges Wismuth zur Verwendung kommt, darf das im Vorstehenden besprochene Verfahren wohl einige Beachtung beanspruchen. Dasselbe unterscheidet sich von dem bisher üblichen nur dadurch,

1) dass das Wismuth in die zuvor erhitzte Salpetersäure eingetragen, und dass die Auflösung des Metalls unter heftiger und energischer Einwirkung der Säure zu Ende geführt wird; ferner

2) dadurch, dass die geklärte, nöthigenfalls dnrch Asbest filtrirte Wismuthlauge ohne Weiteres und ohne vorherige Verdünnung mit Wasser zur Krystallisation verdampft wird.

Die Krystallanschüsse werden dann ganz ebenso, wie bisher üblich war, weiter verarbeitet.

---

[1]) Der bei dieser Gelegenheit von Herapath gemachte Vorschlag, wonach das zuerst erhaltene Wismuthpräparat zur Entfernung des Arsens wiederholt mit Natronlauge ausgekocht, das ausgewaschene Oxyd in wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung wieder durch Wasser gefällt werden soll, kann nach meinem Dafürhalten nicht als ein glücklicher bezeichnet werden. Selbst wenn man davon absieht, dass bei wiederholter Auflösung und Fällung des basischen Wismuthsalzes erhebliche Verluste entstehen, so darf doch nicht unbeachtet bleiben, dass es kaum gelingt, den Verbindungen des Wismuthoxyds mit den Säuren des Arsens durch wiederholtes Kochen mit Kali- oder Natronlauge den letzten Rest von Arsen zu entziehen. Ich wenigstens habe auf diese Weise eine vollständige Zersetzung nicht bewirken können. Auch Salkowski (l. c.) hat am arsensauren Wismuthoxyd beobachtet, dass es durch ätzende Alkalien selbst in der Siedhitze und bei wiederholter Behandlung nicht vollständig zersetzt wird. — Dass bei dem Verfahren von Herapath der grösste Theil des Arsens den Wismuthniederschlägen entzogen wird, lässt sich wohl nicht bezweifeln.

Dass dies Verfahren im Vergleich zum älteren etwas mehr Salpetersäure erfordert — und zwar für 2 Kgrm. zu verarbeitenden Wismuths 1 Kgrm. Salpetersäure mehr —, gereicht demselben zwar nicht gerade zur Empfehlung, doch meine ich, dass man sich dies verhältnissmässig geringe Opfer schon gefallen lassen kann um den Preis, ein völlig arsenfreies basisches Nitrat zu erhalten.

Bei der Leichtigkeit und Sicherheit aber, mit der die vorgeschlagene Methode ein solches darzustellen gestattet, wird billigerweise verlangt werden können, dass dasselbe, in geeigneter Weise vorbereitet, die Prüfung im Marsh'schen Apparate bestehe.

Berlin, im Juni 1879.

Ueber die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff;

von

J. W. Gunning.

Im 19. Bande, S. 337 dieses Journals veröffentlichte M. Nencki eine Abhandlung über oben bezeichneten Gegenstand, welche dazu bestimmt ist, die Pasteur'sche Lehre von der Anaërobiose nicht nur gegen meine Angriffe zu schützen, sondern auch dieselbe mit neuen Versuchen fester zu begründen.

Ich hatte eine grosse Zahl Versuche mitgetheilt, deren Resultate ausnahmslos folgende waren:

1. Wenn frische fäulnissfähige Substanzen, mit einer kleinen Menge derselben Substanz in faulendem Zustande inficirt, in fast ganz damit angefüllten und dann entweder luftleer gemachten oder mit möglichst sauerstofffreien Gasen gefüllten zugeschmolzenen Glasapparaten aufbewahrt werden, so stellt sich die Fäulniss nur für kurze Zeit ein, wird dann sistirt, und die Substanzen bleiben von jetzt an unverändert.

2. Die Zeit, die vergeht zwischen dem Zuschmelzen der Apparate bis zu dem Aufhören der Fäulnisserscheinungen,

ist länger oder kürzer, je nachdem die Construction und die Grösse des Gasraumes der Apparate, die Bereitung der Gase und die Leistungsfähigkeit der Luftpumpe weniger oder besser die vollständige Fortschaffung des Sauerstoffs verbürgen.

3. Auch der anfänglichen Fäulniss kann fast vollkommen vorgebeugt werden, wenn die Apparate so eingerichtet sind, dass ein gewisser Theil davon eine Sauerstoff absorbirende Mischung (z. B. eine mit Indigosolution vermischte Auflösung von Traubenzucker in Natronlauge) enthält, und gleich nach dem Einfüllen und Zuschmelzen so lange einer Temperatur von 0^0 ausgesetzt werden, bis angenommen werden kann, dass die Sauerstoffabsorption vollständig sei. Die bis dahin nicht eingetretene Fäulniss bleibt dann auch in der Brutwärme aus.

4. In allen diesen Fällen werden die Fäulnissorganismen getödtet; denn wenn man nach genügender Zeit die Apparate öffnet mit der Vorsicht, dass nur filtrirte Luft eintreten kann, so verändern die Substanzen sich dennoch nicht weiter.

Herr Nencki hat nun die factischen Resultate, so weit er die betreffenden Versuche wiederholte, bestätigt gefunden, widerspricht aber dem von mir darauf gebautem Satze, dass die Fäulnissorganismen Sauerstoff bedürfen, und die sogenannte Anaërobiose somit für dieselben nicht existire.

Dreierlei Bedenken führt Herr Nencki dagegen an:

A. Es giebt anaërobie und aërobie Organismen in einer faulenden Flüssigkeit. Es war denkbar, dass die Tropfen faulender Flüssigkeit, mit denen ich die Substanzen inficirte, zufälligerweise nur Spaltpilze letzterer Art enthielten.

B. Die Fäulnissorganismen seien in meinen Versuchen nicht dadurch getödtet worden, dass sie keinen Sauerstoff erhielten, sondern durch die Anhäufung der flüchtigen Zersetzungsproducte, die wegen des hermetischen Verschlusses nicht entweichen könnten.

C. Herrn Nencki's eigene Versuche mit Pankreas in — wie er behauptet — vollständig sauerstofffreien Räumen, wo dessen ungeachtet die Fäulniss in quantitativ bestimm-

barem Maasse eintrat, sollen die Unrichtigkeit meiner Anschauung beweisen.

Auf diese Bedenken erlaube ich mir Einiges zu erwiedern. Ich fange mit dem unter C genannten Bedenken an und gestehe, dass ich auf Grund meiner vielen Erfahrungen an die Abwesenheit des Sauerstoffs in den Nencki'schen Apparaten durchaus nicht glaube. Mein geehrter Gegner hat offenbar dieser Seite des Problems nicht die gebührende Aufmerksamkeit gewidmet. Ich habe früher[1]) durch Versuche bewiesen, dass weder Luftpumpe, noch die gewöhnlichen Verschlussmittel und Versuchsanordnungen, noch die üblichen Bereitungs- und Reinigungsweisen der Gase, selbst nicht die Anwesenheit von überschüssigen reducirenden Stoffen eine feste und für derartige Versuche, wie die in Rede stehenden, genügende Garantie für die Abwesenheit des Sauerstoffs bieten. Die meisten der neuesten Nencki'schen Apparate habe ich auch jetzt wieder in dieser Richtung geprüft und, wie zu erwarten war, als unzulässig erkannt. Beispielsweise habe ich Kölbchen, wie die S. 338 seiner Abhandlung erwähnten, nicht nur 15 bis 20 Minuten, sondern Stunden lang an einem Körting'schen Aspirator, der mit einer Kraft von 745 Mm. Quecksilberdruck arbeitete, ausgesogen, während die Flüssigkeit (eine mit etwas $Na_2S_2O_3$ versetzte verdünnte Eisenvitriollösung) von Zeit zu Zeit einige Minuten bei wallendem Kochen erhalten wurde. Nachdem die Kölbchen am Aspirator zugeschmolzen, und der an der Innenseite des Halses angeklebte, mit Ferrocyankalium getränkte Papierstreifen mit der Eisenlösung benetzt war, trat nach einigen Minuten ausnahmslos stärkste Bläuung hervor.

Die gewöhnlichen Ausdrücke „vollkommener Sauerstoffabschluss“, „selbstverständige Abwesenheit des Sauerstoffs“ und dergl. haben nur einen relativen Werth; sie deuten an, dass man die bis jetzt zu dem Zwecke üblichen Mittel angewendet hat. Sobald aber Anforderungen gestellt werden, die ausser diesem Kreise liegen, sind dieselben aller Beweis-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 314; auch **17**, 269 ff.

kraft ledig. Zwar wird von Niemandem gefordert werden können, dass er in irgend einem Falle die absolute Abwesenheit des Sauerstoffs beweise, denn dies ist ganz einfach eine Sache der Unmöglichkeit. Da aber die letzten Spuren von Sauerstoff sich aus Versuchsräumen bei Weitem nicht so leicht fortschaffen lassen, als bis jetzt angenommen würde, so muss der Experimentator in jedem einzelnen Falle von der Voraussetzung ausgehen, dass Sauerstoff anwesend sein kann. Nur auf dem Wege des Zweifels wird die Wissenschaft gefördert, wie das musterhafte Vorbild Pasteur's zeigt. Nun und nimmer hätte dieser Forscher in seinem Streite gegen die Generatio aequivoca so Grosses leisten können, wenn er nicht bei jedem Experiment die mögliche Anwesenheit von organischen Keimen voraussetzte.

Um so mehr halte ich den Experimentator, der nachweist, dass weisses Ferroferrocyanür ($Fe_2 [Fe Cy_6]$) sich in den sogenannten sauerstofffreien Räumen bläut, für berechtigt, die Thatsache, dass in solchen Räumen Fäulnisserscheinungen, sogar mit messbarer Energie auftreten können, nicht als Beweis für die Anaërobiose gelten zu lassen. Denn wo dieses Präparat sich bläut, da müssen wir freien Sauerstoff voraussetzen[1]), und wie winzig dessen Menge sein möge, die Möglichkeit, ja sogar die Wahrscheinlichkeit, dass sie für die jedesmalige Leistung der Spaltpilze genüge, ist nicht zu bestreiten.

Auf diesem Standpunkte stehe ich bis jetzt, den Versuchen von Nencki, Jeanneret, Pasteur und allen anderen gegenüber, auf welchen die gegenwärtige Lehre der Anaërobiose gegründet ist.

Der unter B genannte Einwurf, dass die Fäulniss in zugeschmolzenen Glasröhren dadurch aufhören könne, dass die flüchtigen Zersetzungsproducte sich anhäufen und einen wachsenden schädlichen Einfluss auf die Spaltpilze ausüben, ist von mehr Gewicht, obschon, wie ich glaube, nicht be-

1) Früher ist von mir bewiesen, dass die weisse Verbindung sich nicht in Folge von Wasserzersetzung bläut.

gründet. Zuerst verweise ich auf die Experimente, unter 3 S. 435 erwähnt, die leicht so ausgeführt werden können, dass sich keine Spur von Fäulnissproducten zeigt und somit von einer Anhäufung derselben keine Rede sein kann. Diese Experimente führen dennoch zu keinem anderen Resultate, als die übrigen.

Uebrigens will ich bemerken, dass ich bei meinen Versuchen nur Substanzen verwendete, die wenigstens anfänglich ohne bemerkbare Entwicklung von Wasserstoff faulen, während bei den meisten Versuchen Apparate gebraucht wurden, die Natronlauge enthielten, so dass die Kohlensäure und flüchtige Säuren absorbirt werden mussten.

Dennoch gestehe ich, dass es sehr erwünscht sein würde, die Versuchsanordnungen so zu treffen, dass die Abhängigkeit der Fäulniss schlechthin von Sauerstoff klar und unzweideutig zu Tage treten könnte. Dieses Ziel kann auf zwei Wegen erstrebt werden. Entweder müssen die Apparate so eingerichtet werden, dass die flüchtigen Producte entweichen, ohne dass gleichzeitig Sauerstoff eintreten könne, wobei zu bemerken, dass nur das Aufhören der Fäulniss als Beweis gelten kann, dass die letztgenannte Bedingung erfüllt worden ist. Oder man muss in verschlossenen Röhren Parallelversuche anstellen, die sich nur in dem Umstande von einander unterscheiden, dass die Menge Sauerstoff, womit die fäulnissfähigen Substanzen in Berührung sind, ungleich gross ist. Es muss sich dann zeigen, dass die Menge der Zersetzungsproducte mit der Menge des Sauerstoffs wächst.

Versuche, welche den zuerst ausgesprochenen Gedanken zu verwirklichen trachten, sind im Gange, und hoffe ich, über deren Ergebnisse später zu berichten.

In der zweiten Richtung ist die erste, noch ziemlich unvollkommene Versuchsreihe beendet, und erlaube ich mir, die dabei erzielten Resultate hier mitzutheilen.

Die Apparate waren von der Form, wie die Bd. 17, S. 273 abgebildeten, aber viel grösser. Jeder Apparat bestand aus zwei parallel mit einander verbundenen Glasröhren von ungefähr 3 Cm. Durchmesser und 60 Cm. Länge. Die Verbindung bestand aus einem ∩-Rohr, das vertical auf der

Achse an jedem Rohr angeschmolzen war. Die Enden der Hauptröhren waren ausgezogen und rechtwinklig umgebogen, so dass die Röhren in einer Stellung gefüllt und aufbewahrt werden konnten, dass die Oberflächen der Flüssigkeiten den Axen der Röhren parallel waren. Alle Apparate waren einander möglichst gleich und hatte jeder einen Rauminhalt von nahezu 800 Ccm.

Von jedem Apparat erhielt das eine Rohr eine bestimmte Menge einer Natronlauge, deren Gehalt an Kohlensäure zuvor bestimmt worden war; das zweite Rohr jedes Apparates erhielt dieselbe Menge einer 10procentigen lauwarmen Gelatinelösung, die kurz vorher mit einigen Procenten einer stark faulenden Leimlösung versetzt worden war. So weit war also die Anordnung in allen Apparaten dieselbe, in jedem war dieselbe Menge derselben inficirten Leimlösung mit gleich grosser Oberfläche in Berührung mit einem gleichen Raum, der mit verschiedenen Gasgemengen gefüllt werden konnte. Dieser Raum wurde in zwei Apparaten mit gewöhnlicher Luft gefüllt gelassen, zwei andere wurden mit Wasserstoff, zwei andere mit Sauerstoff gefüllt und zuletzt die Röhrenenden zugeschmolzen. Die Füllung mit Wasserstoff und Sauerstoff musste leider äusseren Umständen zufolge in ziemlich mangelhafter Weise geschehen, nämlich so, dass die Gase einige Zeit abwechselnd durch jede Oeffnung mittelst eines Kautschuckschlauchs eingeführt wurden.

Die Apparate wurden zuerst 14 Tage einer Temperatur von 40° ausgesetzt und dann vom Juli 1878[1]) bis Januar 1879 an einem Orte aufbewahrt, wo die Temperatur zwischen 12° und 20° schwankte.

Die beiden mit Wasserstoff gefüllten Röhren, wo also die Gelatine nur Spuren von Sauerstoff vorfand, zeichneten sich, sobald sie einige Zeit in gewöhnlicher Temperatur verweilt hatten, vor den anderen dadurch aus, dass die Gela-

---

[1]) Die Versuche datiren von früherer Zeit, als von dem Erscheinen der Nencki'schen Abhandlung. Wie aus meiner früheren Publikation zu ersehen ist, hatte ich mir den Einwurf, den dieselben zu beseitigen suchen, schon selbst gemacht.

tinelösung erstarrte und so fest wurde, wie die ursprüngliche Lösung selbst. Augenscheinlich war also hier kaum eine anfängliche Fäulniss eingetreten, was sich später beim Oeffnen bestätigte, insofern sich dabei kaum Spuren eines üblen Geruches zeigten.

In den mit Sauerstoff gefüllten Röhren waren 25 Grm. Gelatine in Berührung mit ungefähr 400 Ccm. = 572 Mgrm. Sauerstoff, in den mit Luft gefüllten waren 84 Ccm. oder 120 Mgrm. Sauerstoff vorhanden. Als diese vier Apparate aus dem Brutkasten herausgenommen wurden, war die Gelatinelösung stark getrübt und missfarbig, doch erstarrte bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die Gelatinelösung in je einer der Sauerstoff- und der Luftröhren. Die Erstarrung war aber eine unvollkommene und erstreckte sich nur auf einen Theil der Flüssigkeit. Später beim Oeffnen zeigte sich gar kein Druck; die Flüssigkeit aus den Sauerstoffröhren verbreitete einen furchtbaren Fäcalgestank, die aus den Luftröhren roch faulig, aber viel weniger stark, und hatte statt des Fäcalgeruchs einen Sauerkrautgeruch.

Nach dem Oeffnen der Röhren habe ich die Gelatinelösungen mit MgO gekocht, und die ausgetriebene Menge NH_3 bestimmt; die MgO-haltende Flüssigkeit wurde dann mit H_2SO_4 angesäuert, und wurde versucht, die flüchtigen Fettsäuren durch Destillation zu trennen und zu bestimmen, was aber wegen des starken Stossens sehr schlecht von Statten ging. Endlich wurde auch die neu hinzugekommene Kohlensäure in der Natronlauge bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende (in Procenten der frischen Gelatine):

Gebild. Kohlensäure.	NH_3	Flüchtige Säure als $C_4H_8O_2$ berechnet.	Dauer des Versuchs.	Bemerkungen.	
				Rohr mit Wasserstoff.	
0,43	0,1	0,013	230 Tage	Steife Gallerte.	Geruch kaum bemerkbar.
0,32	0,1	0,021	238 „	do.	do.
				Rohr mit Luft.	
1,08	0,1	0,035	210 „	Flüssig.	Fäulnissgeruch.
0,76	0,1	0,009	220 „	Theilw. flüssig.	do.
				Rohr mit Sauerstoff.	
1,57	0,2	0,042	180 Tage	Theilw. flüssig.	Starker Geruch n. Fäces.
1,96	0,8	0,091	190 „	Flüssig.	do.

Wie unvollkommen diese Versuche auch sein mögen, so wird doch schwer zu läugnen sein, dass die Fäulniss in den mit Luft gefüllten Röhren weiter fortgeschritten war, als in den mit Wasserstoff gefüllten, und in den sauerstoffhaltigen Röhren weiter, als in den lufthaltigen. In allen Röhren hat aber der Process aufgehört, während die Hauptmasse der organischen Substanz noch unangegriffen war. Fragt man nun, warum die Spaltpilze in den Wasserstoffröhren weniger Arbeit geleistet haben, als in den Luftröhren, und in diesen wieder weniger als in den Sauerstoffröhren, so kann kaum daran gezweifelt werden, dass die vorhandene Menge Sauerstoff das Maass ihrer Energie war.[1]) Evident aber ist es auch, dass die Spaltpilze in den Sauerstoff- und in den Luftröhren in Gegenwart von grösseren Mengen Zersetzungsproducten gelebt und Arbeit geleistet haben, als die Spaltpilze in den Wasserstoffröhren; was logisch zu dem Schluss führt, dass letztere, nämlich die Spaltpilze, in den Luft- und in den Wasserstoffröhren nicht wegen Anhäufung schädlicher Zersetzungsproducte, sondern aus einer anderen Ursache zu Grunde gegangen sind.

Das unter A. (S. 435) angeführte Bedenken Nencki's, nämlich dass vielleicht in den von mir zur Inficirung benutzten Tropfen faulender Flüssigkeit nur die aërobien, nicht die anaërobien Spaltpilze vertreten waren, scheint mir am wenigsten zutreffend, und beruht, wenn ich nicht irre, auf einem Missverständniss seinerseits der Pasteur'schen Lehre von der Fäulniss.

Nach Pasteur besteht das Wesen der Fäulniss, wie der Fermentation im Allgemeinen darin, dass die Organismen,

---

[1]) Indessen ist zu bemerken, dass der Sauerstoff auch theilweise zur Oxydation der Gelatine oder der Zersetzungsproducte verwendet sein kann. Bei Wiederholung der Versuche wird es, um diesen störenden Einfluss möglichst zu beschränken, vorzuziehen sein, die Menge der fäulnissfähigen Substanz zu verringern und die des Sauerstoffs zu vergrössern. — Es mag aber ausdrücklich bemerkt werden, dass in allen Röhren Spaltungen stattgefunden haben müssen, denn die gebildete Kohlensäure enthält mehr Sauerstoff, als in freiem Zustande vorhanden war.

welche diese Processe veranlassen, verhindert werden, den für ihr Leben nöthigen Sauerstoff der Luft zu entnehmen, und deshalb die Substanzen zersetzen. La fermentation c'est la vie sans air. Nicht nur an der von Nencki citirten Stelle (Compt. rend. 1863, **56**, 1159), sondern überall in seinen späteren Publikationen, und besonders in seinen Etudes sur la bière wird mit vollkommener Klarheit dargelegt, dass die Spaltpilze in dem zarten Häutchen an der Oberfläche einer an der Luft faulenden Flüssigkeit, nicht Fäulniss veranlassen, sondern als aërobie Wesen, die organischen Stoffe verbrennen. Unter diesem Häutchen aber, wo — wie Nencki und Pasteur glauben — der Sauerstoff gänzlich fehlt, leben dieselben oder andere Organismen anaërobisch; sie entnehmen ihren Sauerstoffbedarf nicht der Luft, sondern den organischen Substanzen, d. h. sie zersetzen dieselben nach Art der Fäulniss.

Nencki nimmt aber, wenn ich die betreffende Stelle seiner Abhandlung S. 344 u. f. recht verstehe, an, dass auch aërobie Fäulnissorganismen existiren, d. h. Fäulniss erregende Spaltpilze, die Sauerstoff bedürftig sind — nach Pasteur eine contradictio in terminis —, existiren, und es scheint mir, dass er dieselben sogar als die gewöhnliche und allgemein verbreitete Form annimmt. Ist dies wirklich seine Auffassung, dann darf er sich nicht wundern, dass in den meisten Fällen, wie in meinen Versuchen, die Fäulniss durch Entziehen von Sauerstoff aufhört.

Das Bedenken Nencki's gegen meine Versuche kommt dann schliesslich hierauf heraus: das Aufhören der Fäulniss in meinen zahlreichen und zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen soll die Folge davon sein können, dass die Coccenform, welche Nencki allein als anaërobie Fäulnisserreger anerkennt, in den fauligen Flüssigkeiten, mit denen ich die Substanzen inficirte, zufälligerweise nicht vertreten war. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, hat Nencki aber vermuthlich nicht daran gedacht, dass die Substanzen von mir in frischem, ungekochtem Zustande angewendet wurden, und somit eigentlich keiner Infection bedurften. So viel ich weiss, wird bis jetzt all-

gemein angenommen, dass die Producte der organischen Natur in ursprünglichem Zustande, so wie auch der Luftstaub, die für die Fäulniss unter allen Umständen nöthigen Organismen oder deren Keime ausnahmslos in genügender Menge enthalten.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien;

von

M. Nencki und **F. Schaffer.**

Seitdem Schwann und Cagniard de la Tour die Hefe als einzellige Organismen erkannt haben, sind zahlreiche, chemische und physiologische Untersuchungen darüber ausgeführt worden. Wir brauchen nur an die Arbeiten von Schlossberger, Mulder, Mitscherlich u. A. und in neuerer Zeit an die von Pasteur und Schützenberger zu erinnern. Jeder Naturforscher weiss die Bedeutung der durch diese Arbeiten an's Licht gebrachten Thatsachen zu schätzen, und wir brauchen sie hier nicht besonders hervorzuheben. Anders verhält es sich mit unserer Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Spaltpilze. Ausser hier und da zerstreuten, vereinzelten Beobachtungen wissen wir so gut wie gar nichts hierüber. Die Sprosspilze bewirken vorzugsweise die Zersetzung der Kohlehydrate und gedeihen am besten in zuckerhaltigen Säften. Die Zahl aber der organischen Substanzen, welche durch Spaltpilze zersetzt werden, ist eine unbegrenzte. Nicht allein die Spaltung der Zuckerstoffe (die Milchsäure-, die Buttersäure- und die schleimige Gährung) und der Proteïnkörper (die Fäulniss) wird durch Spaltpilze bewirkt, sondern jede organische Verbindung, Kohlensäure und deren nächste Derivate ausgenommen, sobald Ammoniak und gewisse Aschebestandtheile zugegen sind, kann als Nährlösung für die Spaltpilze dienen

und wird durch sie zersetzt. Es ist nun von vornherein zu erwarten, dass die chemische Zusammensetzung der z. B. in einer Zuckerlösung gezüchteten Bacterien merklich verschieden sein wird von denen, die sich in einer Eiweisslösung vermehrten. Namentlich dieses Umstandes halber dürfte eine chemische Analyse der aus verschiedenen Nährlösungen gewonnenen Spaltpilze in vieler Hinsicht wichtig für die Kenntniss der biologischen Processe sein.

Der Grund, weshalb bis jetzt keine systematische chemische Untersuchung der Spaltpilze ausgeführt worden, lag weniger in der Schwierigkeit, diese Organismen in für Analysen hinreichender Menge zu gewinnen, als in der Unmöglichkeit, sie aus ihrer Nährlösung zu isoliren und frei von derselben zu erhalten. Es ist Jedermann bekannt, dass die Spaltpilze vermöge ihrer Kleinheit nicht allein durch die Filterporen hindurchgehen, sondern auch dieselben sehr bald verstopfen and so das Abfiltriren und Auswaschen der Nährlösung unmöglich machen. Die Hindernisse, die anfänglich unserem Vorhaben: die chemische Zusammensetzung der Bacterien zu erforschen, sich in den Weg stellten, waren übrigens mannichfach, und erst allmählich haben wir die so einfachen Methoden gefunden, um jene nicht allein in hinreichender Menge zu isoliren, sondern, sit venia verbo, sie in chemisch reinem Zustande darzustellen.

Eine gelegentliche Beobachtung, die wir bei der Destillation fauliger, bacterienhaltiger Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure machten, hat uns zum Auffinden des Verfahrens geführt, nach welchem es gelingt, aus jeder bacterienhaltigen Flüssigkeit dieselben daraus abzuscheiden, so dass das Filtrat klar und vollkommen frei von Mikroorganismen ist. Wir haben nämlich gesehen, dass von Bacterien trübe Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt einen flockigen Niederschlag bildeten, welcher sich bald in compacteren Massen zu Boden absetzte, so dass die darüber stehende Flüssigkeit beim Filtriren ziemlich rasch und gänzlich klar durchlief. Die mikroskopische Untersuchung des flockigen Niederschlages belehrte uns, dass derselbe fast nur aus Spaltpilzen von gleicher Form und Grösse,

wie in der ungekochten Lösung, und nur zu dichteren Gruppen zusammengefallen, bestand. Fortgesetzte Versuche haben gezeigt, dass die Abscheidung der Bacterien aus ihrer Nährlösung noch besser als durch verdünnte Schwefelsäure, durch verdünnte Salzsäure geschieht. Am zweckmässigsten setzt man der bacterienhaltigen Flüssigkeit so viel Salzsäure hinzu, dass sie 2—3 pCt. an freier Salzsäure enthält, sodann die Flüssigkeit aufkocht und nur einige Minuten sieden lässt. Man sieht dann, dass die Bacterien zu compacten, weissen Flocken zusammenfallen, so dass die Flüssigkeit durchaus das Aussehen einer albuminhaltigen Lösung hat, aus welcher das Eiweiss durch Erhitzen coagulirt wurde. Je schleimiger und bacterienreicher die Flüssigkeit ist, um so weniger bedarf es der Säure und des Erhitzens, und kann in dem Falle statt Salz- auch Essigsäure angewendet werden. Als die schleimige Zoogloeamasse, deren Analysen unten mitgetheilt werden, in dem etwa 50fachen Gewichte Wasser vertheilt und mit einigen Ccm. concentrirter Essigsäure angesäuert wurde, schrumpfte sie schon in der Kälte zusammen und setzte sich in dickeren Massen am Boden des Becherglases ab, so dass ohne wesentlichen Verlust die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen werden konnte, und die Zoogloeamasse auf ein Filter gebracht, durch Waschen mit Wasser von dem Rest der Nährlösung befreit wurde. Es wäre uns ohne die Kenntniss dieser Abscheidungsmethode der Spaltpilze unmöglich gewesen, die genauere Untersuchung der den Fäulnissbacterien eigenthümlichen und in ihnen in so grosser Menge enthaltenen Eiweisssubstanz auszuführen. Nach unseren mikroskopischen und chemischen Beobachtungen liegt die Ursache dieses Vorganges in der durch die Säuren bewirkten Schrumpfung des Schleimes, sowie auch derjenigen Materie, aus welcher die Zellmembran der Bacterien besteht. Durch die Einwirkung der Säuren, sei es in der Kälte oder beim Erhitzen, wird das specifische Gewicht der Bacterien grösser, sie schrumpfen, fallen zusammen und setzen sich deshalb in dicken Flocken am Boden des Gefässes ab. Aus gleichem Grunde kann das Auswaschen auf dem Filter der durch Säure abgeschiedenen Bacterien

nur so lange fortgesetzt werden, bis der Niederschlag einen gewissen, allerdings sehr geringen Gehalt an Säure erreicht hat. Bei fortgesetztem Waschen quillt der Niederschlag wieder auf, das Filtrat wird trübe von durchlaufenden Bacterien, die dann auch die Filterporen verstopfen und weiteres Auswaschen unmöglich machen. Dieses Verhalten des Bacterienschleims und der zellmembranbildenden Materie erklärt uns, warum die saure Reaction einer Nährlösung einen so schädlichen Einfluss auf den Verlauf der Fäulniss und der durch Spaltpilze bewirkten Gährungen ausübt. Die gebildete Säure tödtet sie, indem sie ihre Zellmembran schrumpfen macht. Nach den kürzlich publicirten Versuchen von Nadina Sieber[1]) hemmt schon der Gehalt von 2 pro Mille an freier Säure in einer Nährlösung die Fäulniss. Der Umstand ferner, dass Hefe und namentlich Schimmelpilze in viel saureren Nährlösungen gedeihen können, lässt darauf schliessen, dass die Zellmembran dieser Organismen besser den Säuren zu widerstehen vermag. Auf Tafel I sind die in einer Hefeabkochung, welcher das gleiche Volum 10proc. Zuckerlösung zugesetzt wurde, gefundenen Mikroorganismen abgebildet. Nach achttägigem Stehen an der Luft bei 40° wurde die Flüssigkeit schleimig, fadenziehend und hatte einen ammoniakalischen, fauligen Geruch angenommen. In Fig. Ia sind die darin vorhandenen unversehrten Spaltpilze abgebildet. Wie man sieht, bestehen sie in überwiegender Menge aus Mikrococcen von durchschnittlich 1 Mikrometer im Durchmesser. Fig. Ib stellt die gleichen Mikrococcen dar, nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt worden, wobei sie sich in Form eines weissen flockigen Niederschlages, der sich bald zu Boden senkte, abgeschieden haben.

Durch die Einwirkung der Säure werden den Bacterien einige Bestandtheile entzogen; namentlich, wie dies von vornherein zu erwarten war, wird ein Theil der unorganischen Salze gelöst; auch geht in geringer Menge das Bacterieneiweiss (das Mykoproteïn s. u.) in die salzsaure Lösung über

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 433.

und kann daraus durch Eintragen von Steinsalz in Flocken abgeschieden werden. Die elementare Zusammensetzung der Bacterien wird aber durch die Behandlung mit Säure kaum merklich verändert. So z. B. ergaben in 2proc. Gelatinelösung gezüchtete Bacterien, daraus durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschieden und durch Extraction mit Alkohol und Aether entfettet, folgende Zahlen:

0,3178 Grm. im offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt hinterliessen 0,0104 Grm. Asche und gaben 0,5996 Grm. CO_2 und 0,2089 Grm. H_2O oder 53,19 % C und 7,55 % H aschefrei berechnet. Ferner 0,2526 Grm. = 0,2444 Grm. aschefrei gaben 32,5 Ccm. N-Gas bei 714 Mm. Bar. und 16° T. oder 14,58 % N aschefrei.[1]) Die auf der Oberfläche der gleichen Leimlösung entstandenen und nur mit verdünnter Essigsäure in der Kälte abgewaschenen, reifen, beweglichen Bacterien nach der Extraction mit Alkohol und Aether enthielten aber 5,03 % Asche und ergaben bei der Elementaranalyse 53,82 % C, 7,76 % H und 13,92 % N auf aschefreie Substanz berechnet.

Für die Gewinnung reiner und unversehrter Bacterien ist die Wahl der Nährlösung von wesentlicher Bedeutung. Eiweisslösungen eignen sich hierfür nicht, denn bei nachherigem Ansäuern oder Erhitzen der bacterienhaltigen Nährlösung werden mit dem Bacterienschleim stets coagulirte Eiweisspartikelchen mit niedergerissen; ausserdem werden in der Nährlösung durch das in Folge der Fäulniss gebildete Ammoniak basische Salze der alkalischen Erden in der schleimigen Flüssigkeit niedergeschlagen, wodurch der Aschegehalt der Bacterien falsch und unverhältnissmässig hoch gefunden wird. Aus dem letzteren Grunde sind auch Lösungen des käuflichen Tischlerleims, welcher über 3 % Asche enthält, als Nährflüssigkeit für Züchtung der Bacterien untauglich. Bacterien auf der Oberfläche einer 4proc. Tischlerleimlösung bei 40° gezüchtet und nach unten zu beschreibenden Methoden verarbeitet, enthielten z. B. in einem Ver-

---

1) Sämmtliche in dieser Arbeit mitgetheilten Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen wurden durch Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer ausgeführt. Der Stickstoff wurde stets nach der Dumas'schen Methode durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt.

suche 12,93 % Asche, wesentlich aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia neben kohlensaurem Kalk bestehend, so dass der Bacterienbrei mit Essigsäure angesäuert, unter Entweichung von Kohlensäure stark aufschäumte. Am geeignetsten für die Gewinnung der Bacterien erwies sich käufliche Gelatine, welche im Handel unter der Marke „Silberdruck“ bekannt ist. Feinere Gelatinesorten erwiesen sich als untauglich, vielleicht wegen ihres geringen Aschegehaltes. Die Qualität „extrafein“ enthält z. B. nur etwa 1 % Asche. Ausser auf Lösungen der Proteïnsubstanzen haben wir auch Bacterien in Lösungen einfacher, organischer Verbindungen gezüchtet und analysirt. Am geeignetsten hierzu erwiesen sich die Lösungen des neutralen schleimsauren Ammoniaks. Eine Lösung von 100 Grm. schleimsauren Ammoniaks in 3 Litern Wasser, welcher noch 2 Grm. saures phosphorsaures Kalium und je 1 Grm. Chlorcalcium, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia zugesetzt werden, mit etwa einem Ccm. einer fauligen Flüssigkeit versetzt, geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald in Gährung über. Die anfangs auf der Oberfläche auftretende Pilzschicht wächst in die Tiefe, bis nach Verlauf von etwa 3 Wochen sie in eine schleimige, fadenziehende, von Mikrobacterien von 3—5 Mikrometer Länge durchsetzte Masse verwandelt wird.

Unser Verfahren zur Gewinnung der auf Gelatinelösung entstandenen Spaltpilze war nun folgendes:

500 Grm. Gelatine wurden in 25 Liter destillirten Wassers gelöst und der Flüssigkeit 30—50 Ccm. Pankreassaft als Bacterienaussaat zugesetzt. Der Saft wurde aus klein zerhacktem Ochsenpankreas, das mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt worden, durch Pressen durch ein Tuch gewonnen. Die Flüssigkeit wurde nun in einer grossen irdenen Schale mit einem Pappdeckel lose zugedeckt, auf dem Wasserbade bei 30—40° stehen gelassen. In der Regel findet sich schon nach 24 Stunden an der Oberfläche eine dünne Haut, welche mit der Zeit an Dicke zunimmt, nach 3—4 Tagen zerreisst und in Fetzen zu Boden des Gefässes fällt. Die anfänglich auftretende Membran enthält noch keine differen-

cirten Stäbchen, sie ist schleimig, fadenziehend, und mikroskopisch untersucht stellt sie das dar, was von F. Cohn als Zoogloea (Mycoderma Pasteur's) beschrieben worden ist. Eine gute Abbildung dieser Zoogloeaformen findet sich in F. Cohn's Beiträgen zur Biologie der Pflanzen, I. Bd., 2. Heft, Taf. III, Fig. 3 und 9. Zur Zeit, wo die oberflächliche Membran eine solche Dicke erreicht hat, dass sie einreisst, sind die in der Schleimmasse befindlichen Kügelchen zu lebhaft beweglichen, in Quertheilung begriffenen Stäbchen geworden. Diese an der Oberfläche entstehende Bacterienhaut liess sich wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit mit einem aus sehr feinmaschigem Messingdraht gefertigten Löffel abheben und zunächst durch Abträufeln von dem grössten Theile der Nährlösung befreien. Wir haben nun die zähe schleimige Masse in Wasser vertheilt und mit etwas Essigsäure angesäuert. Es war dann leicht zu sehen, wie mit Säurezusatz der Bacterienbrei in dickeren, compacten Flocken sich am Boden des Gefässes absetzte. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Sobald der grösste Theil der Säure entfernt ist, quillt der Bacterienschleim von Neuem auf, verstopft die Filterporen und das Waschwasser läuft nicht mehr durch. Jetzt wurde der Bacterienbrei für kurze Zeit (1—3 Stunden) auf Fliesspapier ausgebreitet, bis das mechanisch anhängende Wasser eingesogen war. Die so von ihrer Nährlösung befreiten Bacterien stellen eine grauweissliche, manchmal blassrothe, geruchlose, schleimige Masse dar, frisch abfiltrirter Bierhefe ähnlich. Den Bacterienbrei haben wir in gewogene Porcellantiegel gebracht und anfangs auf dem Wasserbade, später im Luftbade bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet. Beim Trocknen der Bacterien wird ein Geruch, ähnlich dem nach frischer Fleischbrühe, bemerklich. Die getrockneten Bacterien wurden nach dem Wägen fein gepulvert und zunächst mit Alkohol, sodann mit Aether so lange behandelt, bis nichts mehr dem Bacterienpulver entzogen wurde. Zu diesen Extractionen benutzten wir an-

fangs den von Drechsel[1]) empfohlenen Apparat. Jedoch zwei Uebelstände desselben, nämlich die leichte Zerbrechlichkeit des Seitenrohres, sowie die unpraktische Form der das Filter enthaltenden Kugel haben uns veranlasst, demselben eine einfachere Form zu geben, dessen Zeichnung wir hier beigeben, und der sehr zweckmässig ist. In das weithalsige Trichterrohr (*b*) wird das Filter sammt Niederschlag gebracht. Die aus dem Kolben (*a*) aufsteigenden Alkohol- oder Aetherdämpfe durchdringen die im Filter befindliche Substanz, und indem sie im Kühlrohr, das mittelst des Vorstosses (*c*) mit dem Trichterrohr verbunden ist, condensirt werden, fallen sie tropfenweise auf die zu extrahirende Substanz. Eine Verstopfung ist nie zu befürchten.



Der alkoholische Auszug wurde zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit reinem Aether aufgenommen. Es hinterblieb hierbei, jedoch stets nur in minimalen Mengen, eine amorphe, in Wasser lösliche, braune Materie, welche die Reactionen der Peptone zeigte. In den Aetherauszügen befand sich das Bacterienfett, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und dessen Menge zwischen 6—8 % der trocknen Bacteriensubstanz schwankte. Die Elementaranalyse eines solchen ätherischen Auszuges ergab uns folgende Zahlen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **15**, 350.

0,1406 Grm. des Fettes gaben 0,3740 Grm. CO_2 und 0,1485 Grm. H_2O oder 72,54 % C und 11,73 % H.

Während demnach der gefundene Wasserstoff mit dem durchschnittlichen Wasserstoffgehalte der thierischen und pflanzlichen Fette übereinstimmt, ist der Kohlenstoffgehalt um etwa 1,5 % niedriger gefunden worden. Es ist wahrscheinlich, dass ausser Fett noch andere, kohlenstoffärmere Substanzen in minimaler Menge den Bacterien durch Aether entzogen werden. Nunmehr wurde in dem mit Alkohol und Aether extrahirten Bacterienpulver der Gehalt an Asche, sowie an Elementarstoffen bestimmt.

Es war für uns von Interesse zu erfahren, ob und welche Aenderung die Bacterien in ihrer chemischen Zusammensetzung erleiden, indem sie sich aus den Körnchen innerhalb der schleimigen Masse zu vollständig beweglichen Stäbchen entwickeln. Wir haben erwartet, dass diejenige Mycodermaschicht, in welcher keine Körnchen (Sporen), sondern nur bewegliche Stäbchen sind, weil sie eben weniger Schleim und hauptsächlich reife Bacterien enthält, bedeutend stickstoffreicher sein würde, als wie die zuerst erscheinende, sehr schleimige Zoogloeahaut. Aus den mitzutheilenden Analysen wird man ersehen, dass dem nicht so ist; denn wenn auch die Fehlergrenzen bei derartigen Analysen ziemlich weit sein mögen, so beweist die grosse Uebereinstimmung in dem gefundenen Stickstoffgehalte, dass der Schleim der Fäulnissbacterien nicht aus einer Celluloseart, sondern aus der gleichen Eiweisssubstanz besteht, welche den überwiegenden Bestandtheil der reifen Bacterien ausmacht. Die für Bacterien, welche auf 2 % Gelatinelösung gezüchtet waren, in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung erhaltenen Zahlen sind nun folgende:

1. Reine Zoogloeamasse.

Unter dem Mikroskope nur Körnchen, keine Stäbchen. Die Masse sehr schleimig und fadenziehend. 6,0442 Grm. dieser Zoogloeamasse bis zu constantem Gewichte getrocknet, verloren 5,129 Grm. Wasser oder 84,81 %. 0,8412 Grm. der trocknen Substanz lieferten 0,0664 Grm. Fett oder 7,89 % der trocknen Substanz.

0,2062 Grm. der entfetteten Substanz hinterliessen 0,0094 Grm. Asche oder 4,56 %.

0,3146 Grm. des gleichen Präparates gaben 39 Ccm. N-Gas bei 716 Bar. und 16,5° T. = 13,70 % N für die aschehaltige und 14,34 % für die aschefreie Substanz.

0,2373 Grm. des gleichen Präparates gaben 30 Ccm. Stickgas bei 710 Bar. und 17° T. = 13,79 % N-Gas für die aschehaltige und 14,6 % N-Gas für die aschefreie Substanz.

2. Bacterien, zur Hälfte aus Zoogloeamasse, zur anderen aber aus entwickelten beweglichen Stäbchen bestehend.

Die Masse schleimig, fadenziehend. 8,9118 Grm. davon hinterliessen 1,4412 Grm. trockner Substanz, oder der Wasserverlust war gleich 84,26 %. 3,4019 Grm. dieser trocknen Bacterien gaben 0,2182 Grm. Aetherextract = 6,41 %.

0,4065 Grm. des entfetteten Präparates hinterliessen im Platintiegel bis zu constantem Gewicht geglüht, 0,0132 Grm. Asche oder 3,25 %. 0,2548 Grm. des entfetteten Präparates = 0,2465 Grm. aschefreier Substanz gaben 0,4833 Grm. CO_2 und 0,1729 Grm. H_2O oder 53,07 % C und 7,79 % H. 0,2984 Grm. des gleichen Präparates = 0,2887 Grm. aschefrei gaben 37 Ccm. N-Gas bei 717 Bar. und 21° T. oder 13,82 % N.

3. Reife bewegliche Stäbchen.

Die Masse wenig schleimig und nicht fadenziehend. 8,5413 Grm. dieser Bacterien verloren 7,1249 Grm. Wasser oder 83,42 %. 1,838 Grm. der bei 110° getrockneten Bacterien mit Alkohol und Aether extrahirt gaben 0,1110 Grm. Fett oder 6,04 %. 0,3931 Grm. entfetteter Bacterien hinterliessen 0,0198 Grm. Asche oder 5,03 %. 0,2105 Grm. aschefreier Substanz gaben 0,4155 Grm. CO_2 und 0,1470 Grm. H_2O oder 53,82 % C und 7,76 % H. 0,2316 Grm. Substanz gaben 28 Ccm. N bei 16° T. und 708 Bar. oder 13,31 % N = aschefrei 14,02 %. 0,2097 Grm. Substanz gaben 25,5 Ccm. N-Gas bei 703 Bar. und 15° T. oder 13,15 % N = aschefrei 13,82 %.

Folgende Zusammenstellung erleichtert die Uebersicht der gewonnenen Resultate:

		Reine Zoogloea-masse.	Zoogloea-masse mit entwickelten Bacterien.	Reife Bacterien.
Wassergehalt		84,81 %	84,26 %	83,42 %
Fettgehalt der trocknen Substanz		7,89 „	6,41 „	6,04 „
Aschegehalt d. entfetteten Substanz		4,56 „	3,25 „	5,03 „
Elementare Zusammensetzung der entfetteten Substanz aschefrei berechnet.	C	—	53,07 „	53,82 „
	H	—	7,79 „	7,76 „
	N	14,34 „ u.14,60 „	13,82 „	14,02 „ u.13,82 „

Die Bestimmungen des Wassergehaltes stimmen gut unter einander überein und zeigen gegen unsere Erwartung, dass der Wassergehalt der Zoogloeamasse im Vergleich zu dem der entwickelten Bacterien ein kaum merklich grösserer ist. Sie hat ferner relativ den höchsten Fettgehalt, und auch für den Stickstoffgehalt wurden merklich grössere, ausserhalb der Fehlergrenze liegende Zahlen erhalten.

Wir haben zu diesen Analysen die an der Oberfläche der Nährlösung befindlichen Bacterien verwendet. Da die in der Flüssigkeit selbst schwimmenden Bacterien nur durch Aufkochen mit Salzsäure abgeschieden werden konnten, so haben wir befürchtet, dass die Salzsäure in der Siedhitze den Spaltpilzen gewisse Bestandtheile entziehen und dadurch ihre elementare Zusammensetzung beeinflussen würde. Es ist dies allerdings nur in sehr beschränktem Grade der Fall, denn die oben erwähnten, durch Erhitzen mit Salzsäure gefällten Bacterien enthielten nach der Extraction mit Alkohol und Aether noch 3,27 % Asche und ergaben 53,19 % C, 7,55 % H und 14,58 % N aschefrei berechnet. Wir verwendeten daher die nach Abheben der oberen Mycodermaschicht aus der faulenden Gelatinelösung durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschiedenen Bacterien vorzugsweise zur Untersuchung der näheren Bestandtheile der Spaltpilze, was auf folgende Weise geschah.

Die mit Alkohol und Aether extrahirten Bacterien, welche eine weisslichgraue, ein wenig verfilzte Materie darstellen, haben wir, um die darin enthaltenen Proteïnsub-

stanzen in Lösung zu bringen, mit verdünnten Alkalien behandelt. Wir machten hierbei die Beobachtung, dass die entfetteten Bacterien mit etwa dem 50fachen Gewichte 0,5 % Kalilösung auf dem Wasserbade mehrere Stunden digerirt, sich bis auf einen geringen Rest darin auflösen. Eine Ammoniak- oder Schwefelwasserstoffentwicklung war dabei nie zu bemerken. Wird von den Bacterien nichts mehr gelöst, was leicht daran zu erkennen ist, dass die anfangs sich zu Boden setzende Masse verschwindet und nur eine gleichmässige Trübung durch die ganze Flüssigkeit bleibt, so kann durch Filtriren durch gewöhnliches Filtrirpapier die geringe Menge der nicht gelösten Substanz von der Lösung getrennt werden. Die ersten Ccm. des durchgelaufenen Filtrats sind ein wenig trübe, sehr bald aber verstopfen sich die Filterporen und das Filtrat ist dann vollkommen klar. Die klar durchlaufende Flüssigkeit wird in einem anderen Becherglas aufgefangen, und die erste trübe durchgelaufene Partie auf das gleiche Filter aufgegossen. Es ist zweckmässig, 3—4 kleinere Filter aufzustellen, um innerhalb 24 Stunden etwa 500 Ccm. vollkommen klaren Filtrates, entsprechend 10—15 Grm. gelöster Bacterien, zu erhalten. Dieses Filtrat enthält in Lösung in überwiegender Menge eine eigenthümliche Eiweisssubstanz, die wir Mykoproteïn nennen werden. Diese Eiweissmaterie bildet der Menge nach den wesentlichen Bestandtheil der Bacterien. Wir haben sie aus Bacterien verschiedenster Formen und aus verschiedensten Nährlösungen erhalten und analysirt; so aus mit Zucker versetzten Hefeabkochungen, aus Lösungen des weinsauren, des schleimsauren Ammoniaks und der Proteïnsubstanzen. Das Mykoproteïn bildet ebenfalls einen constanten Bestandtheil der Bierhefe, und fortgesetzte Untersuchungen werden vielleicht zeigen, dass es in allen niedrigen Pilzen enthalten ist. Aus der klaren alkalischen Lösung wird das Mykoproteïn ziemlich vollständig auf folgende Weise erhalten: Man versetzt die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure. So lange das Alkali noch nicht neutralisirt ist, entsteht ein Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Ist die Flüssigkeit mit Säure übersättigt, und wird sie jetzt mit concen-

trirter Kochsalzlösung versetzt, so fällt das Mykoproteïn in weissen amorphen Flocken aus. Noch vollständiger gelingt die Abscheidung, wenn in die schwach salzsaure Lösung Krystalle von Steinsalz bis zur Sättigung eingetragen werden. Das abgeschiedene Mykoproteïn wird auf ein Filter gebracht und so lange mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, bis das Filtrat nur sehr schwach saure Reaction zeigt. Auch nach lange fortgesetztem Waschen verlor das ablaufende Filtrat die saure Reaction nicht. Die Substanz wurde anfangs auf Fliesspapier, sodann im Luftbade bei 100° getrocknet. Um das Mykoproteïn von der Hauptmenge des zugleich ausgeschiedenen Kochsalzes zu befreien, haben wir die getrocknete Masse mit wenig Wasser übergossen, wobei sich das Kochsalz zuerst auflöste, während das in Wasser ebenfalls leicht lösliche Mykoproteïn erst darin aufquillt und alsdann in Lösung geht. Durch rasches Filtriren oder auch Abgiessen konnte der grösste Theil des Kochsalzes entfernt werden, so dass das analysirte Präparat nur noch 4—8 % Asche enthielt. Die Substanz wurde nun bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt.

0,3176 Grm. aschehaltiger Substanz im offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, hinterliessen 0,0269 Grm. Asche oder 8,47 %, und ergaben 0,5567 Grm. CO_2 und 0,1919 Grm. H_2O oder 52,23 % C und 7,34 % H der aschefreien Substanz. Ferner 0,2671 Grm. des gleichen Präparates = 0,2445 Grm. aschefreier Substanz gaben 33,3 Ccm. N-Gas bei 717,4 Mm. Bar. und 20° T. oder 14,8 % N-Gas, aschefrei.

0,2996 Grm. = 0,2806 Grm. der aschefreien Substanz gaben 0,5403 Grm. CO_2 und 0,1878 Grm. H_2O oder 52,47 % C und 7,43 % H. Ferner 0,1992 Grm. = 0,1866 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 0,360 Grm. CO_2 und 0,1321 Grm. H_2O, oder 52,6 % C und 7,8 % H. Ferner 0,3118 Grm. = 0,292 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 39 Ccm. N-Gas bei 714 Mm. Bar. und 16,5° T. oder 14,55 % N aschefrei.

0,2045 Grm. = 0,1937 Grm. aschefrei eines anderen Präparates gaben 26 Ccm. N-Gas bei 711 Mm. Bar. und 13° T., sonach aschefrei berechnet 14,80 % N.

Wir fügen hier noch eine Analyse des Mykoproteïns hinzu, dargestellt aus Bacterien, welche in der oben erwähnten Lösung des schleimsauren Ammoniaks entstanden sind. Sie wurden ähnlich, wie die Gelatinebacterien, durch

Erhitzen der Nährlösung mit Salzsäure abgeschieden und mit Alkohol und Aether extrahirt. Die entfetteten Bacterien haben wir in Kali gelöst und aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung das Mykoproteïn durch Eintragen von Steinsalz gefällt.

0,3332 Grm. dieses Mykoproteïns im offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, hinterliessen 0,0158 Grm. Asche und lieferten 0,6068 Grm. CO_2 und 0,216 Grm. H_2O oder 52,13 % C und 7,54 % H aschefrei berechnet. Ferner 0,2775 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 37,8 Ccm. N-Gas bei 719,5 Mm. Bar. und 15° T. oder 14,91 % N.

Da das Mykoproteïn in verdünnten Säuren, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich ist, und wir gesehen haben, dass beim Kochen der entfetteten Bacterien mit 2—3 % Salzsäure ein Theil des in ihnen enthaltenen Mykoproteïns in Lösung ging und aus dem salzsauren Filtrate durch Eintragen von Kochsalz abgeschieden werden konnte, so haben wir — und zwar mit Erfolg — versucht, auf ähnliche Weise aus der Bierhefe das Mykoproteïn zu gewinnen. Folgendes Verfahren haben wir als das Zweckmässigste gefunden. Ein Pfund Presshefe wird in 4—5 Gewichtstheilen $2^1/_2$ proc. Salzsäure vertheilt und unter Umrühren auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Man erhält die Flüssigkeit nur einige Minuten im Kochen, wobei sie sich bräunlich färbt, lässt erkalten und filtrirt den klaren salzsauren Auszug von dem Bodensatze ab. Werden jetzt in das Filtrat Krystalle von Steinsalz bis zur Sättigung eingetragen, so bildet sich in reichlicher Menge ein flockiger Niederschlag, der nunmehr auf's Filter gebracht, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und im Extractionsapparate zuerst mit Alkohol, sodann mit Aether behandelt wird. Das nach dem Ausziehen mit Aether resultirende trockne Pulver wird, um das Kochsalz zu entfernen, mit Wasser gewaschen, bis die Eiweisssubstanz aufzuquellen beginnt. Nunmehr wurde die Substanz im Luftbade bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt.

0,2583 Grm. der Substanz im offnen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, hinterliessen 0,0124 Grm. Asche oder 4,8 %, und gaben 0,4694 Grm. CO_2 und 0,1686 Grm. H_2O, oder 52,13 % C und 7,61 % H der aschefreien Substanz. Ferner 0,3192 Grm. = 0,3039 Grm. asche-

frei gaben 40,7 Ccm. N-Gas bei 710 Bar. und 17° T. oder 14,70 % N aschefrei.

0,4801 Grm. eines anderen Präparates hinterliessen im Platintiegel geglüht 0,0925 Grm. Asche oder 19,29 %. 0,2243 Grm. dieses Präparates aschefrei gaben 0,4316 Grm. CO_2 und 0,1531 Grm. H_2O, oder 52,47 % C und 7,58 % H. Ferner 0,3352 Grm. = 0,2706 Grm. aschefrei gaben 36,5 Ccm. N-Gas bei 715 Bar. und 18° T. = 14,61 % N.

0,2097 Grm. eines anderen Präparates mit 7,9 % Asche = 0,193 Grm. aschefreier Substanz gaben 26,3 Ccm. N-Gas bei 720 Mm. Bar. und 18° T. oder 14,88 % N.

Da wir gesehen haben, dass das durch Eintragen von Steinsalz in den salzsauren Hefeauszug gefällte Mykoproteïn in den Alkoholdämpfen schmilzt und sehr viel davon in Lösung geht, so haben wir versucht, das Fett, ohne vorherige Behandlung mit Alkohol, nur mit Aether zu extrahiren. Die Elementaranalysen der blos mit Aether ausgezogenen Präparate ergaben uns aber ganz andere Zahlen.

0,5055 Grm. der Substanz gaben 0,0402 Grm. Asche oder 7,95 %. 0,2892 Grm. = 0,2662 Grm. aschefrei gaben 0,5392 Grm. CO_2 und 0,1830 Grm. H_2O, oder 55,24 % C und 7,64 % H. Ferner 0,221 Grm. aschefrei des gleichen Präparates gaben 0,413 Grm. CO_2 und 0,1443 Grm. H_2O oder 55,37 % C und 7,88 % H.

0,2435 Grm. des gleichen Präparates = 0,2241 Grm. aschefrei gaben 28,2 Ccm. N-Gas bei 718 Mm. Bar. und 19° T. oder 13,65 % N, und 0,3027 Grm. = 0,2786 Grm. aschefrei gaben 35 Ccm. N bei 710 Mm. Bar. und 17° T. oder 13,60 % N aschefrei berechnet.

Durch Behandlung der gereinigten (d. h. mit Weingeist und Aether extrahirten) Hefezellen mit sehr verdünnter Kalilauge und Neutralisation des alkalischen Filtrates erhielt Schlossberger[1]) einen Eiweisskörper in Form eines flockigen Niederschlages, der sich nur in überschüssiger Essigsäure wieder löste, und dessen von Schlossberger ausgeführte Elementaranalysen mit den eben mitgetheilten gut übereinstimmen.

Schlossberger's Eiweisskörper.		Unser Präparat.	
C	55,53 %	C	55,24 und 55,37 %
H	7,50 „	H	7,64 „ 7,88 „
N	14,01 „ und 13,75 %	N	13,65 „ 13,60 „

Dieser Umstand lässt darauf schliessen, dass entweder

[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 205.

durch Alkohol eine Spaltung des Schlossberger'schen Körpers in Mykoproteïn und eine kohlenstoffreichere Substanz stattfindet oder, was wahrscheinlicher ist, dass der Hefe durch Säure oder Alkali zwei verschiedene Eiweisssubstanzen entzogen werden, beide durch Kochsalz fällbar, von denen die kohlenstoffreichere und stickstoffärmere in Alkohol löslich ist, und so von der anderen (dem Mykoproteïn) getrennt werden kann. Allem Anscheine nach enthalten die Fäulnissbacterien, wenn auch in viel geringerer Menge, ebenfalls diese kohlenstoffreichere Substanz. Es wird dies durch den höheren Kohlenstoffgehalt der mit Alkohol und Aether extrahirten Bacterien (53,5 %) im Vergleich zu dem des Mykoproteïns angedeutet. Wir sind mit der Reingewinnung dieser kohlenstoffreichen, in Alkohol löslichen Materie beschäftigt. Sie kann etwa in gleicher Menge, wie das Mykoproteïn, aus dem salzsauren Auszuge der Hefe durch Eintragen von Kochsalz erhalten werden. Wir lassen hier die Zusammenstellung der für das Mykoproteïn verschiedenen Ursprungs erhaltenen Zahlen folgen.

	1. Aus Gelatinebacterien.			2. Aus Bierhefe.		3. Aus in schleimsaur. Ammoniak gezüchteten Bacterien.
C	52,23	52,47 und	52,60 %	52,13 u.	52,47 %	52,13 %
H	7,34	7,43 „	7,80 „	7,61 „	7,58 „	7,54 „
N	14,80	14,80 „	14,55 „	14,70	14,61 u. 14,88 %	14,91 „

Das Mittel aller Analysen ergiebt für das Mykoproteïn die procentische Zusammensetzung: C 52,32, H 7,55 und 14,75 N. Die einfachste aus diesen Zahlen abgeleitete Formel ist $C_{25}H_{42}N_6O_9$, welche 52,63 % C, 7,37 % H, 14,73 % N und 25,27 % O verlangt. Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter des aus Bacterien dargestellten Mykoproteïns war darin kein Schwefel nachzuweisen. Aus 1,0032 Grm. Mykoproteïn (aschefrei) erhielten wir nach dem Auflösen der Schmelze in Salzsäure und Zusatz von Chlorbarium nach 24stündigem Stehen einen Bodensatz, der nach dem Glühen 0,0590 Grm. wog. Dieser Niederschlag wurde aber bei nachheriger Be-

handlung mit Salzsäure von der letzteren vollständig gelöst. Aehnliches Resultat erhielten wir bei Wiederholung der Bestimmung. Schlossberger (a. a. O. S. 205) giebt ebenfalls an, dass in seinem Hefeneiweiss kein Schwefel mehr vorhanden war. Auch Phosphor scheint das Mykoproteïn nicht zu enthalten. 0,5644 Grm. der Substanz mit reinem Kali und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur gefällt gaben einen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,0208 Grm. wog, der aber nicht allein aus phosphorsaurer Magnesia bestand, sondern noch Eisen enthielt. Die geringe Menge der Phosphorsäure rührt jedenfalls von der Asche des Mykoproteïns her, die vorwiegend aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia neben Eisen bestand.

Frisch aus seiner Lösung durch Steinsalz abgeschiedenes Mykoproteïn ist in Wasser, Säuren und Alkalien leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 110° wird es aber vom Wasser nicht mehr vollständig gelöst. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Es gelang uns wenigstens nicht, durch langes Auswaschen die saure Reaction zum Verschwinden zu bringen. Auch Schlossberger erwähnt, dass sein aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefälltes Hefeneiweiss bei achttägigem fleissigen Auswaschen noch immer nicht säurefrei war. In Lösungen neutraler Salze ist das Mykoproteïn unlöslich und wird durch Eintragen dieser Salze bis zur Sättigung aus seiner sauren, nicht aber alkalischen Lösung ziemlich vollständig in weissen, amorphen Flocken gefällt. In der Lösung des Mykoproteïns erzeugen Ferrocyankalium, Gerbsäure, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid starke Niederschläge. Salpetersäure giebt nur eine schwache Trübung und keine Xanthoproteïnreaction, durch Alkohol wird das Mykoproteïn aus seiner wässrigen Lösung nicht gefällt. Mit Millon'schem Reagens erwärmt wird es roth, und giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge die für Eiweisskörper charakteristische, violette Färbung. Das Mykoproteïn ist optisch wirksam und dreht, wie alle Proteïnsubstanzen, das polarisirte Licht nach links ab. Für die Lösung in 0,5proc. Kalilauge haben wir die specifische Drehkraft $\alpha = -79$ ge-

funden. Man erhält 40—50 % reines Mykoproteïn von dem Gewichte der angewandten entfetteten Bacterien.

Aus allem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass das Mykoproteïn eine eigenthümliche, schon durch ihre elementare Zusammensetzung von allen bisher bekannten verschiedene Eiweisssubstanz ist. Es ist durchaus unwahrscheinlich, dass das Mykoproteïn ein secundäres Zersetzungsproduct eines ursprünglich in der Hefe oder Bacterienzelle enthaltenen Eiweisskörpers sein könnte. Säuren oder Alkalien, in der von uns angewandten Concentration und bei so kurzer Dauer der Einwirkung spalten thierische oder pflanzliche Eiweissstoffe nicht und verwandeln sie höchstens in lösliche, peptonartige Modificationen, von welchen es aber bekannt ist, dass sie noch die gleiche elementare Zusammensetzung haben, wie der ursprüngliche Eiweisskörper. Auch das Mykoproteïn wird durch Einwirkung der Säure in Pepton umgewandelt. Wird die saure Lösung, aus welcher das Mykoproteïn durch Eintragen von Steinsalz abgeschieden worden, neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein Rückstand, aus Kochsalz und einer bräunlichen syrupartigen Materie bestehend, welche letztere alle Eigenschaften der Peptone hat und namentlich die charakteristische rothe Färbung mit Kupfersulfat und Aetzkali giebt. Ob das Mykoproteïn aus Hefe und das aus Bacterien absolut identische Körper sind, worauf die gleiche elementare Zusammensetzung und das gleiche Verhalten gegen Reagentien hindeutet, wollen wir vorläufig unentschieden lassen. Zur Beantwortung dieser Frage wird es nothwendig sein, die Spaltungsproducte der Mykoproteïne verschiedenen Ursprungs qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Man wird dadurch auch Aufklärung erlangen, zu welcher Gruppe der bis jetzt bekannten Eiweissmaterien das Mykoproteïn zu zählen ist. Es ist möglich, dass diejenige Eiweissmaterie, welche durch den Lebensprocess der einfachsten einzelligen Organismen entsteht, auch relativ die einfachste moleculare Structur hat. Wir möchten an dieser Stelle noch besonders den schönen physiologischen Versuch hervorheben, durch welchen die Bildung der complexesten organischen Verbin-

dung, nämlich des Eiweisses im Organismus der Bacterien, dieser kleinsten, nur mit unseren stärksten Vergrösserungen eben sichtbaren einzelligen Wesen, demonstrirt wird. In der oben erwähnten Nährlösung von schleimsaurem Ammoniak, also aus einer verhältnissmässig sehr einfachen organischen Verbindung von bekannter molecularer Structur bewirkt eine winzige Aussaat von Bacterien, indem sie sich selber vermehren, die Synthese des Eiweisses in so kurzer Zeit, dass z. B. in einem Versuche innerhalb 4 Wochen 250 Grm. schleimsauren Ammoniaks vollständig verbraucht wurden. Es wird hierbei der grösste Theil der Schleimsäure zu Kohlensäure neben geringen Mengen Buttersäure verbrannt. In sehr kleinen Quantitäten entsteht daneben auch Pyrrol. Etwa 5 % aber sind zur Leibessubstanz der Bacterien geworden, die vorwiegend, wie schon die Elementaranalyse zeigt, aus Mykoproteïn besteht. Die im schleimsauren Ammoniak entstandenen Bacterien wurden durch Erhitzen mit Säure gefällt und nach der Extraction mit Alkohol und Aether analysirt. Die Verbrennungen ergaben für ihre elementare Zusammensetzung folgende Zahlen: C 52,70 %, H 7,61 % und 13,55 % N aschefrei berechnet, was nur wenig von der Zusammensetzung des Mykoproteïns abweicht. Wollte man aus dem gefundenen Stickstoff den Procentgehalt der Bacterien an Mykoproteïn berechnen, so würde das Mykoproteïn etwa 90 % von dem Gewichte der entfetteten und aschefreien Bacterien betragen.

Es ist bis jetzt üblich gewesen, aus dem gefundenen Stickstoff den Gehalt der Hefe an Eiweiss zu berechnen unter der Voraussetzung, dass das Hefeneiweiss 16 % Stickstoff enthalte. Nachdem wir gezeigt haben, dass das Mykoproteïn einen constanten und nicht unbeträchtlichen Bestandtheil der Hefezellen ausmacht und nur 14,7 % enthält, ist diese Voraussetzung nicht mehr zulässig und der Eiweissgehalt der Hefe bisher zu niedrig angenommen worden.

Wir haben oben erwähnt, dass nach mehrstündiger Digestion der entfetteten Bacterien mit 0,5 % Kalilauge nur noch ein geringer, in Kali unlöslicher Rückstand hinterbleibt. Um die Menge desselben zu bestimmen, wurden in einem

Versuche 3,096 Grm. mit Alkohol und Aether extrahirter trockner Bacterien mit dem 50fachen Gewicht 0,5 % Kalilauge 6 Stunden lang auf warmem Wasserbade digerirt. Hierauf wurde von dem in Kali unlöslichen Rückstande abfiltrirt. Mikroskopisch untersucht hat dieser Rückstand nicht mehr die Form unversehrter, ursprünglicher Bacterien. Er bestand aus äusserst zarten, das Licht schwach brechenden Gebilden, welche allerdings die Umrisse der ursprünglichen Bacterien noch hatten, aber verzehrt, aufgequollen und wie zerrissen. Auf Tafel I, Fig. 2 haben wir das mikroskopische Bild wiederzugeben versucht. Nachdem die Lauge abgelaufen war, haben wir den Rückstand zunächst auf Fliesspapier getrocknet, sodann wurde er, in der Absicht, ihn weiter zu reinigen, in Wasser vertheilt. Wir fanden aber, dass die Substanz in Wasser aufquoll und sich in eine schleimige Masse, ähnlich dem Bacterienschleim, verwandelte, so dass sie gar nicht zu filtriren war. Sie wurde deshalb vom Filter heruntergespritzt und mit einigen Tropfen concentrirter Essigsäure angesäuert. Dadurch schrumpfte sie, setzte sich in Flocken zu Boden und liess sich mit schwach essigsaurem Wasser gut auswaschen. Auf gewogenes Filter gebracht und bis zu constantem Gewichte getrocknet, wog die Substanz 0,1455 Grm. oder 4,7 % von dem Gewichte der angewandten Bactèrien. Die trockne Substanz war nicht ganz aschefrei. Auf Platinblech verbrannte sie mit dem Geruche nach verbranntem Horn; sie war also stickstoffhaltig. Den Hauptrest haben wir mit 10 Ccm. 10proc. SO_4H_2 8 Stunden lang auf dem Sandbade gekocht, wodurch etwa die Hälfte aufgelöst wurde. Die filtrirte Lösung mit Natronlauge übersättigt, mit wenig Kupfersulfat versetzt und gekocht, gab eine geringe, aber nicht zu verkennende Abscheidung von rothem Kupferoxydul.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass die in verdünntem Kali unlösliche Materie die Zellmembran der Bacterien bildet. In Uebereinstimmung mit den letzten Untersuchungen Schützenberger's und Destrem's[1]) finden wir, dass ähn-

[1]) Compt. rend. 88, 384.

lich, wie die genannten Autoren für die Hefezellen angeben, auch die Zellmembran der Fäulnissbacterien stickstoffhaltig ist. Durch längere Behandlung der Hefezellen mit Kali erhielten Schützenberger und Destrem einen darin unlöslichen Rückstand, dessen Zusammensetzung sie durch die Formel $C_9H_{16}O_5$ oder ein Multiplum davon ausdrücken. Es ist möglich, dass durch Anwendung von concentrirtem Alkali und längeres Erhitzen auch unsere Substanz stickstofffrei zu erhalten wäre. Die sehr geringe Menge des in Kali unlöslichen Rückstandes hat uns bis jetzt verhindert, zu erforschen, ob das gleiche Verhältniss auch bei den Bacterien stattfindet. Wir können jedoch auf Grund unserer bisherigen Beobachtungen behaupten, dass, ähnlich wie bei der Hefe, auch bei den Fäulnissbacterien die Zellmembran bildenden Schichten nicht ausschliesslich aus einem celluloseartigen Körper bestehen. Die stickstoffhaltige eiweissartige Materie bildet ebenfalls einen constanten Bestandtheil der Bacterienmembran. — Unsere Beobachtung, dass die Zellmembran bildende Substanz dasselbe Schrumpfungs- und Quellungsvermögen, wie die unverzehrten Bacterien hat, könnte als weiterer Beweis für die Ansicht angesehen werden, dass der Bacterienschleim — die Zoogloeamasse — nichts anderes als aufgequollene Zellmembran ist.

Es wirft sich nunmehr die Frage auf, als was die Zoogloeamasse der Bacterien zu betrachten ist?

Unter Zugrundelegung des Stickstoffgehaltes im Bacterieneiweiss = 14,75 % und der nicht weit von der Wahrheit liegenden Annahme, dass aller Stickstoff der Bacterien in Form von Eiweiss enthalten ist, ergiebt sich aus den oben mitgetheilten Analysen für die Trockensubstanz der unter den gleichen Bedingungen gezüchteten Bacterien in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien folgende procentische Zusammensetzung:

	I. Zoogloeamasse.	II. Zoogloeamasse und Bacterien.	III. Reife Bacterien.
Eiweiss	85,76 %	87,46 %	84,20 %
Fett	7,89 „	6,41 „	6,04 „
Asche	4,20 „	3,04 „	4,72 „
Nicht bestimmter Rest	2,15 „	3,09 „	5,04 „

Wenn überhaupt aus diesen so nahe liegenden Zahlen eine Differenz hervortritt, so betrifft sie in erster Linie den nicht bestimmten Rest, welcher in der Zoogloeamasse nur 2 %, in den reifen Bacterien aber 5 % ausmacht. In diesem unbestimmten Rest ist wohl hauptsächlich die celluloseartige, durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker übergehende Substanz inbegriffen. Es geht hieraus hervor, dass nicht die Zoogloeamasse, sondern die reifen, beweglichen Stäbchen die grösste Menge der celluloseartigen, Zellmembran bildenden Substanz enthalten. Die fett- und aschefreie Zoogloeamasse mit durchschnittlich 14,47 % Stickstoff würde fast ausschliesslich aus Mykoproteïn bestehen.

Mit diesen chemischen Schlussfolgerungen steht auch die Beobachtung eines ausgezeichneten Mikroskopikers im Einklang. — Nach den Untersuchungen R. Koch's [1]) über die Entwicklung des Bacillus Anthracis geschieht der Uebergang der Sporen in die Bacillen auf die Weise, dass zunächst jede Spore in eine kuglige glashelle Masse eingebettet erscheint, welche wie ein heller schmaler, die Sporen umgebender Ring aussieht, deren kugelige Form aber beim Rollen der Sporen nach verschiedenen Richtungen leicht zu erkennen ist. Diese Masse verliert zuerst ihre Kugelgestalt, sie verlängert sich in der Richtung der Längsaxe der ovalen Spore nach der einen Seite hin und wird lang gezogen, eiförmig. Die Spore bleibt dabei in dem einen Pol des kleinen walzenförmigen Körpers liegen. Sehr bald wird die glashelle Hülle länger und fadenförmig, und zu gleicher Zeit fängt die Spore an, ihren starken Glanz zu verlieren, sie wird schnell blass und kleiner, zerfällt wohl auch in mehrere Partieen, bis sie schliesslich ganz verschwunden ist (siehe auch die a. a. O. gegebenen Abbildungen).

Diese dünne Protoplasmaschicht, welche jede Spore einhüllt, ist demnach nach Koch die „eigentliche entwicklungsfähige Zellsubstanz“. Was bei den einzelnen Sporen des Bacillus Anthracis die glashelle Protoplasmaschicht ist, das

---

[1]) Dr. Koch, Untersuchungen über Bacterien in Cohn's Beiträgen zur Biologie der Pflanzen. I. Band, S. 289.

ist nach unserer Ansicht bei den Bacterien die Zoogloeamasse, in welcher ebenfalls die Sporen (Körnchen) eingebettet liegen, und die sich später zu Stäbchen entwickeln. Wie unsere Analysen ergeben, ist die Zoogloeamasse kein Kohlehydrat, keine Celluloseart, sondern sie besteht fast nur aus einer eigenthümlichen Eiweisssubstanz, aus der auch die Leibessubstanz der entwickelten Bacterien besteht.

Aus der chemischen Zusammensetzung der Zoogloeahaut ergiebt es sich, dass sie gänzlich verschieden ist von dem Spross- und Spaltpilzschleim, wie ihn v. Nägeli beschrieben und Loew[1]) analysirt hat. Derselbe fand für den stickstofffreien Hefeschleim 41,43 % C und 6,60 % H, woraus er die Formel $C_{18}H_{34}O_7$ ableitet. Die Essigmutter, welche aus einer zähen Gallerte mit eingebetteten kurzen Stäbchen besteht, enthält nach den Analysen von Loew[2]) 98,3 % Wasser und 1,7 % Trockensubstanz, und in der letzteren 3,37 % Asche und nur 1,82 % Stickstoff, woraus v. Nägeli für die Essigmutterzellen etwa 12,6 % aschefreien Zelleninhalt, 84 % aschefreie Cellulose (Pilzschleim) und 3,4 % Asche berechnet. Die Cellulose bildet die dicken schleimigen Membranen, welche zu dem Gallertkuchen verschmolzen sind (v. Nägeli l. c.).

Man kann die Zoogloeaform der Fäulnissbacterien einerseits und die Gallerte der Essigmutter andererseits als die zwei extremen Repräsentanten der beiden Materien, welche die schleimige Beschaffenheit der Spaltpilze bedingen, ansehen; nämlich der eiweissartigen Zellsubstanz und der Cellulose, welche die schleimige Zellmembran bildet. — Aus der elementaren Zusammensetzung und namentlich aus dem Stickstoffgehalte dieser schleimigen Massen dürfte man in jedem besonderen Falle annähernd beurtheilen können, aus wie viel bildungsfähigem Protoplasma oder aus wie viel aufgequollenem Pilzschleim sie bestehen.

---

1) Dies. Journ. [2] **17**, 421.

2) C. v. Nägeli, Theorie der Gährung. München 1879.

Erklärung der Tafel.

Fig. Ia. Mikrococcen in Hefeabkochung entstanden.
Fig. Ib. Dieselben Mikrococcen durch Erhitzen mit Salzsäure flockig abgeschieden.
Fig. II. Der in 0,5% Kalilauge unlösliche Rückstand der Bacterien aus Zellmembran bestehend.

Die Bilder sind nach einer tausendfachen Vergrösserung (Seitz'-sches Ocular III, Objectiv IX, Immersionssystem) gezeichnet.

Die empirische Formel des Skatols;

von

M. Nencki.

Als die specifischen Producte der Eiweissfäulniss, namentlich den Verdauungsproducten gegenüber, habe ich in meinen früheren Publicationen die flüchtigen Fettsäuren von Essigsäure ab bis zur Capronsäure inclusive, und die beiden aromatischen Substanzen: das Indol und Skatol bezeichnet. Die Herren Baumann und Salkowski, welche meine Untersuchungen über die Fäulniss weiter fortsetzten, haben die Zahl der aromatischen Producte noch wesentlich vermehrt, indem sie das Phenol, Kresol, die Phenylpropionsäure, Phenylessigsäure und die Paraoxyphenylessigsäure aus gefaulten Eiweisslösungen isolirten. Dazu kommt noch die kürzlich von Baumann[1]) durch Fäulniss des Tyrosins erhaltene Hydroparacumarsäure.

Als ein der Eiweissfäulniss eigenthümliches Product habe ich das Skatol schon vor mehreren Jahren erkannt, ohne es jedoch in für Analysen hinreichenden Mengen erhalten zu haben. Es war dies gelegentlich der Arbeit des Hrn. Secretan „über die angebliche Umwandlung von Eiweiss zu Fett bei längerem Verbleiben unter Wasser oder in der Erde“ — die sogenannte Leichenfettbildung. — Wir

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1450.

erhielten damals zum ersten Male Skatol und konnten es als eine dem Indol sehr ähnliche, aber durch seine charakteristischen Eigenschaften doch davon verschiedene Substanz bezeichnen. — Ich erhielt es später neben Indol durch Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat, jedoch so wenig davon, dass ich die Hoffnung, es in für Analysen hinreichender Menge zu erhalten, aufgeben musste.

In grösseren Mengen hat Brieger[1]) das Skatol als Product der Dickdarmfäulniss aus menschlichen Excrementen erhalten und analysirt. Aus den wässrigen Destillaten der Excremente werden aber, ausser Skatol, noch andere aromatische Substanzen durch Aether aufgenommen, so das Indol, Phenol und namentlich eine gelbe, ölige Materie, von welcher das Skatol nur schwer und mit vielem Verlust zu trennen ist. Die Elementaranalysen ergaben auch keine, für eine bestimmte Formel scharf stimmenden Zahlen, weshalb die Frage nach der Zusammensetzung des Skatols noch offen gelassen wurde.

Da die Versuche des Dr. Brieger, durch Variationen der Fäulnissbedingungen Skatol in kürzerer Zeit und in grösserer Quantität zu gewinnen, erfolglos blieben, so habe ich zu dem Zwecke den ersten Versuch, wo Skatol nach mehrmonatlicher Fäulniss bei niedrigerer Temperatur erhalten wurde, in grösserem Maassstabe wiederholt.

Es wurden 2330 Grm. frisches Pankreas und 500 Grm. Muskelfleisch, von Fett befreit und klein zerhackt, mit 8 Liter Brunnenwasser übergossen, 5 Monate lang in einem lose zugedeckten Topfe bei Zimmertemperatur der Fäulniss überlassen. In diesem Zeitraume schwankte dieselbe zwischen $3,5^0$ im Minimum und $27,5^0$ im Maximum. Nach einer so langen Fäulniss bei gewöhnlicher Temperatur enthielt die Flüssigkeit kein Indol, sondern nur Skatol.

Nach Verlauf der oben angegebenen Zeit wurde die faulende Lösung mit Essigsäure angesäuert und destillirt; es geht hierbei mit den Wasserdämpfen das Skatol in die Vorlage über und wird zweckmässig aus dem Destillate nach

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1027, und dies. Journ. [2] **17**, 124.

dem Ansäuern mit Salzsäure mittelst Pikrinsäure ausgefällt. Durch Destillation der abfiltrirten, in schönen rothen Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung des Skatols mit wässrigem Ammoniak und Umkrystallisiren aus heissem Wasser der mit Wasserdämpfen übergehenden Substanz, wird das Skatol völlig rein erhalten. Es schmolz bei 95° und zeigte sich in allen sonstigen Eigenschaften als mit dem von Brieger aus menschlichen Excrementen erhaltenen identisch. Von Indol war in den Destillaten keine Spur nachweisbar. Nach so langer Dauer der Fäulniss bei gewöhnlicher Temperatur enthielt die Flüssigkeit hauptsächlich Ammoniak, an Kohlensäure und flüchtige Fettsäuren gebunden. Auf die Gesammtmenge der Flüssigkeit = 8500 Ccm. berechnet, erhielt ich 48,47 Grm. Ammoniak. Ebenfalls auf die Gesammtmenge der Flüssigkeit berechnet, wurden 0,285 Grm. Phenol erhalten; ausserdem eine syrupöse, in Aether lösliche, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Säure, welche mit Zinkoxydhydrat gekocht, ein stickstofffreies, in Wasser lösliches und in undeutlichen Blättchen krystallisirendes Zinksalz lieferte. Andere krystalloide Producte, ausser unorganischen Salzen, wurden nicht erhalten: kein Tyrosin und kein Leucin. Der charakteristische Skatolgeruch wurde erst im vierten Monat der Fäulniss bemerkbar.

Ueber diesen Versuch habe ich im medicinischen Centralblatt (Jahrgang 1878, No. 47) eine kurze Mittheilung gemacht. Im verflossenen Sommer habe ich nach gleicher Methode wieder Skatol bereitet, und durch Analysen des freien Skatols, sowie der Pikrinsäureverbindung glaube ich dessen Zusammensetzung endgültig festgestellt zu haben.

0,1588 Grm. des einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten und im Exsiccator getrockneten Skatols gaben 0,4804 Grm. CO_2 und 0,1027 Grm. H_2O oder 82,50 % C und 7,18 % H. — 0,1056 Grm. des gleichen Präparates gaben 0,3187 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O oder 82,31 % C und 7,22 % H.

Aus diesen Zahlen lässt sich mit guter Uebereinstimmung die Formel C_9H_9N berechnen, mit welcher auch die früheren für Stickstoff erhaltenen Zahlen (10 — 11,5 %) am besten übereinstimmen.

	Versuch.		Theorie.
C	82,50 % und 82,31 %	C_9	82,44 %
H	7,18 „ „ 7,22 „	H_9	6,89 „
		N	10,67 „

Um jedoch die Formel C_9H_9N zu controliren, wurde reines Skatol in heissem Wasser gelöst und mit ebenfalls heisser wässriger Pikrinsäurelösung im Ueberschusse versetzt. Beim Erkalten krystallisirte das pikrinsaure Skatol in schönen rothen Nadeln aus, welches, über SO_4H_2 getrocknet und mit CuO verbrannt, folgende Zahlen ergab:

0,292 Grm. der Substanz lieferten 0,5348 Grm. CO_2 und 0,0981 Grm. H_2O oder 49,95 % C und 3,73 % H.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel:

$$C_9H_9N . C_6H_2(NO_2)_3OH$$

überein, welche 50,00 % C und 3,33 % H verlangt.

Aehnlich wie das von Baeyer[1]) kürzlich analysirte pikrinsaure Indol ist auch das pikrinsaure Skatol aus einem Molekül Pikrinsäure und einem Molekül Skatol zusammengesetzt. Der empirischen Zusammensetzung nach könnte man das Skatol als Methylindol auffassen, und der Umstand, dass bei der Eiweissfäulniss neben Phenol auch Ortho- und Parakresol[2]) entstehen, deutet die Homologie an. Selbstverständlich kann erst die Untersuchung der Zersetzungsproducte des Skatols uns Aufklärung über die moleculare Structur dieses interessanten Körpers verschaffen.

Bern, im October 1879.

Ueber Harnstoffpalladiumchlorür;

von

E. Drechsel.

Setzt man zu einer Harnstofflösung eine wässrige oder salzsaure Lösung von Palladiumchlorür, so entsteht nach

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1314.

2) Baumann und Brieger in der Zeitschrift für physiol. Chem. **3**, 149.

kurzer Zeit ein krystallinischer, bräunlichgelber Niederschlag von Harnstoffpalladiumchlorür. Um diese Verbindung in grösserer Menge rein zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man eine möglichst concentrirte und möglichst wenig freie Salzsäure enthaltende Palladiumchlorürlösung, welche durch öfteres Eindampfen völlig von Palladiumchlorid befreit worden ist, mit einer concentrirten wässrigen Harnstofflösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ist nur $PdCl_2$ vorhanden, so wird die Flüssigkeit über dem Niederschlage ganz oder fast farblos, bei Gegenwart von $PdCl_4$ bleibt sie dagegen bräunlich. Nach vollendeter Fällung bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht zweckmässig zunächst mit concentrirter Harnstofflösung und sodann mit absolutem Alkohol, bis dieser nichts mehr aufnimmt; schliesslich trocknet man Filter und Niederschlag bei gelinder Wärme. So dargestellt bildet die neue Verbindung ein bräunlichgelbes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver; in kaltem Wasser ist es nur sehr schwer und langsam etwas löslich, ebenso in verdünnter Salzsäure, beim Erwärmen löst es sich in letzterer leicht, krystallisirt aber beim Erkalten nicht wieder aus. In concentrirter wässriger Harnstofflösung, sowie in Alkohol ist der Körper so gut wie ganz unlöslich; man kann ihn in Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse und die Leichtigkeit, mit der er sich rein erhalten lässt, etwa mit dem Platinsalmiak vergleichen. Durch concentrirte Salpetersäure wird er schon in der Kälte zersetzt unter Abscheidung von salpetersaurem Harnstoff; leitet man in die heisse salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff, so fällt PdS aus und in der farblosen Lösung (welche trotzdem beim Eindampfen noch etwas PdS fallen lässt) findet sich salzsaurer Harnstoff. Dieser wurde mit kohlensaurem Baryt zersetzt, zur Trockne verdampft, Harnstoff mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch seine Eigenschaften und Reactionen als solcher erkannt. Unter diesen Umständen wurde von einer vollständigen Analyse der Verbindung abgesehen und nur das Palladium darin durch langsames Erhitzen bis zum Glühen im bedeckten Tiegel bestimmt.

1) 0,3192 Grm. gaben auf diese Weise 0,1154 Pd = 36,15 %.
2) 0,4127 „ „ „ „ „ 0,1492 „ = 36,15 „
3) 0,4150 „ „ „ „ „ 0,1486 „ = 35,81 „

Hieraus berechnet sich die Formel: $PdCl_2 + 2\,CN_2H_4O$, welche verlangt: 35,80 % Pd.

Da diese Verbindung in Wasser sehr schwer, in absolutem Alkohol aber gar nicht löslich ist, so lag der Gedanke nahe, die Bildung derselben zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Harnstoffs zu benutzen. Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung; denn trotz vielfacher Versuche wollte es nicht gelingen, die Fällung des Harnstoffs vollständig zu machen. Es würde zu weit führen, alle in dieser Richtung angestellten Versuche zu erwähnen; ich will mich daher darauf beschränken, die Ursachen ihres Misslingens anzugeben. Diese sind einestheils die lösende Wirkung der Salzsäure, welche mit der Verbindung Palladiumchlorür und salzsauren Harnstoff giebt, und anderentheils die Bildung einer löslichen Verbindung bei Gegenwart von überschüssigem Palladiumchlorür, welche auch durch Alkohol nicht gefällt wird. Die bekannten Doppelsalze des Palladiumchlorürs gaben mit Harnstoff keinen Niederschlag, im Gegentheil ist das Harnstoffpalladiumchlorür z. B. in Kochsalzlösung leichter löslich als in Wasser. Während also Harnstoff sich nicht mittelst Palladiumchlorürs bestimmen lässt, kann man umgekehrt das Palladium mittelst Harnstoffs aus seinen Lösungen vollständig abscheiden. Bedingungen für das Gelingen sind: Abwesenheit von $PdCl_4$, von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien, sowie Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Harnstoff, um alle vorhandene Säure zu binden, und concentrirte Lösungen. Herr stud. chem. Parcus aus Darmstadt hat auf meine Veranlassung einige Palladiumbestimmungen mittelst Harnstoffs ausgeführt; das reine Metall wurde gewogen, in Königswasser gelöst, die Lösung mehrere Male mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand schliesslich in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Harnstofflösung gefällt. Der trockne Niederschlag wurde gelinde geglüht, und falls eine stärkere Oxydation stattge-

funden hatte, nochmals mit Wasserstoff reducirt und gewogen. So wurden folgende Resultate erhalten:

	Angewandt:			Wieder erhalten:		
1)	0,2221	Grm.	Pd,	0,2217	Grm.	= 99,82 %
2)	0,5430	„	„	0,5353	„	= 98,58 „
3)	0,3012	„	„	0,2983	„	= 99,04 „
4)	0,3195	„	„	0,3185	„	= 99,69 „
5)	0,3027	„	„	0,3012	„	= 99,50 „
6)	0,2960	„	„	0,2926	„	= 98,85 „
7)	0,2976	„	„	0,2934	„	= 98,59 „

Als Mittel sämmtlicher Bestimmungen erhält man: 99,15 % N des angewandten Palladiums.[1]) Bedeutend grössere Verluste ergaben sich, als der Palladiumlösung Kupferchlorid, Eisenchlorid und Platinchlorid vor der Fällung zugesetzt wurden; doch halte ich es nach meinen Erfahrungen nicht für unmöglich, die Methode auch für diese Fälle anwendbar zu machen.

Wird die Verbindung mit viel Wasser erhitzt, so löst sich dieselbe allmählich mit dunkelbrauner Farbe auf; die Lösung wird bei längerem Kochen allmählich hellgelb unter gleichzeitiger Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft und schied dann beim Erkalten gelbe und weisse Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist, in welchem sich die farblosen lösen, getrennt wurden. Die gelben Krystalle lassen sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, da sie mit diesem nur eine trübe Lösung geben; die farblosen Krystalle sind dagegen in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung giebt mit Salzsäure keinen Niederschlag, beim freiwilligen Verdunsten mit Palladiumchlorür schöne 4seitige, 4seitig zugespitzte lange Nadeln von Ammoniumpalladiumchlorür. Etwas abweichende Resultate wurden erhalten, als das Harnstoffpalladiumchlorür anstatt mit reinem Wasser mit salzsäurehaltigem längere Zeit gekocht wurde, wobei sich nur ein geringer schwarzer

[1]) Da das käufliche Palladium stets Kupfer enthält, wurde zu diesen Versuchen nur durch Glühen der oben beschriebenen Verbindung dargestelltes Palladium benutzt.

Niederschlag bildete. Die abfiltrirte Lösung setzte nach dem Eindampfen ebenfalls gelbe Krystalle ab, welche sich als Palladosammoniumchlorid erwiesen:

0,2406 Grm. hinterliessen bei gelindem Glühen 0,1204 Grm. Pd = 50,04 %, während die Formel $PdCl_2 . 2 NH_3$ 50,31 % verlangt.

Die farblose Mutterlauge der Krystalle gab mit Salzsäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Palladiumchlorür sofort einen braunrothen, in Nädelchen krystallisirten Niederschlag, sie enthielt also Palladodiammoniumchlorid, $PdCl_2 . 4 NH_3$. Man kann sich die Entstehung dieser Verbindungen so vorstellen, dass man annimmt, der Harnstoff zerfalle unter dem Einflusse des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere mit dem Palladiumchlorür zunächst Palladodiammoniumchlorid giebt:

$$PdCl_2 . 2 NH_2CONH_2 + 2 H_2O = PdCl_2 . 4 NH_3 + 2 CO_2.$$

Diese letztere Verbindung zersetzt sich aber bekanntlich beim längeren Kochen ihrer wässrigen Lösung unter Entweichen von Ammoniak, sowie beim Zusatz von Säure unter Bildung von $PdCl_2 . 2 NH_3$, dessen wässrige Lösung ebenfalls bei längerem Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages zersetzt. Die abweichenden Ergebnisse der beiden beschriebenen Versuche lassen sich also wohl erklären durch die Annahme, dass im ersteren Falle wegen Abwesenheit von freier Salzsäure das Kochen länger fortgesetzt werden musste, bis die Zersetzung anscheinend vollständig war, und dass hierbei wenigstens das Salz $PdCl_2 . 4 NH_3$ ganz zerstört worden war.

Noch etwas anders gestalteten sich die Resultate, als Harnstoffpalladiumchlorür mit überschüssigem Palladiumchlorür (welches noch etwas Kupfer und Platin enthielt) auf dem Wasserbade eingedampft wurde; der syrupartige Rückstand blähte sich unter Kohlensäureentwicklung auf und wurde allmählich krystallinisch. Aus diesem Rückstande liess sich durch öfteres Umkrystallisiren aus wenig Wasser eine ziemliche Menge eines in farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers isoliren, welcher mit Kupfervitriol und Natronlauge eine intensiv roth gefärbte Lösung gab, demnach Biuret war. In der Mutterlauge fand sich Palladodiammo-

niumchlorid, denn sie gab mit Palladiumchlorür einen Niederschlag, der in braunrothen langen Nadeln krystallisirte:

0,3961 Grm. dieses Niederschlages hinterliessen beim Glühen 0,2003 Grm. Pd = 50,69 %. Die Verbindung $PdCl_2 . 4 NH_3 + PdCl_2$ enthält 50,31 % Pd.

Die Bildung des Biurets beruht jedenfalls auf einer theilweisen Rückverwandlung des Harnstoffs in cyansaures Ammon, welches seinerseits sofort unter Freiwerden von Cyansäure zersetzt wird; die Cyansäure addirt sich alsdann zu einem anderen Theile des Harnstoffs unter Bildung von Biuret nach folgender Gleichung:

$$NH_2 . CO . NH_2 + CONH = \left.\begin{matrix} NH_2 . CO \\ NH_2 . CO \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Dass in der That Harnstoff mit Cyansäure in wässriger Lösung Biuret giebt, lässt sich leicht nachweisen, wenn man verdünnte Lösungen von Harnstoff und cyansaurem Kali mischt und mit etwas Essigsäure ansäuert; nach einigen Stunden bringt man die Flüssigkeit auf's Wasserbad und dampft ein, wobei sie völlig klar bleibt. Der Rückstand wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert, die Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt und eingedampft; der Rückstand giebt mit Kupferlösung und Natronlauge eine intensiv rothe Flüssigkeit. Auch wenn man Harnstoff in Salzsäure löst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand mehrere Stunden lang auf demselben erhitzt, bis er beim Erkalten theilweise krystallisirt, bilden sich kleine Mengen von Biuret.

Um zu versuchen, ob die unter dem Einflusse des Palladiumchlorürs auf Harnstoff entstehende Cyansäure sich auch mit anderen Verbindungen als Harnstoff vereinigt, wurden 3,364 Grm. Glycocoll in Wasser gelöst und 6,672 Grm. Harnstoffpalladiumchlorür zugesetzt, welche sich leicht lösten. Unter diesen Umständen hätte sich nach der Gleichung:

$$2 C_2H_5NO_2 + PdCl_2(CH_4N_2O)_2 = PdCl_2 . 2 NH_3 + 2 C_3H_6N_2O_3$$

Hydantoïnsäure bilden können. Als indessen die Lösung erhitzt und auf dem Wasserbade eingedampft wurde, entwickelte sich

unter starkem Aufblähen Kohlensäure; nachdem dies vorbei, wurde erkalten gelassen. Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobei sich Krystalle bildeten; beim Erwärmen lösten sich dieselben und krystallisirten aus der filtrirten Flüssigkeit wieder aus. Dieselben wurden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung krystallisirt in prachtvollen, hellgelblichen langen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind, und an der Luft allmählich, schnell über Schwefelsäure verwittern. Dampft man ihre Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen unkrystallisirbaren Syrup, der aber sofort auf Zusatz von etwas Wasser krystallisirt. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,4066 Grm. verloren, während 8 Stunden auf 100° erhitzt, 0,0005 Grm., die Substanz war also wasserfrei.

2) 0,3955 Grm. hinterliessen bei vorsichtigem Glühen 0,1654 Grm. Pd = 41,82 %.

Die folgenden Bestimmungen hatte Herr Dr. O. Mertens die Güte auszuführen.

3) 0,8066 Grm. gaben 0,5640 Grm. CO_2 = 0,15381 Grm. C = 19,06 %, und 0,2360 Grm. H_2O = 0,02622 Grm. H = 3,25 %.

4) 0,3254 Grm. gaben 30,2 Ccm. N bei 760,6 Hg und 12,2° trocken = 0,03644 Grm. N = 11,198 %.

Die Formel des amidoessigsauren Palladiumoxyduls: $\left(C\left\{\begin{matrix}H_2\\NH_2\end{matrix}\right\}CO.O\right)_2Pd''$ verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	18,86	19,06
H_8	8	3,14	3,25
N_2	28	11,00	11,20
Pd	106,5	41,84	41,82
O_4	64	25,16	—
	254,5	100,00	

Ausser der soeben beschriebenen Verbindung hatten sich noch etwas Biuret, salzsaurer Harnstoff, Palladiumbasen und vermuthlich Salmiak gebildet; Hydantoïnsäure konnte dagegen nicht aufgefunden werden.

Leipzig, im September 1879.

Ueber die Quelle der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser;

von

O. Loew.

II.

Vor einiger Zeit habe ich in diesem Journal[1]) eine kurze Mittheilung über eine im Wiesenheu vorhandene, sich wesentlich wie Chinasäure verhaltende Säure gemacht. Ich war seither bemüht, weitere Beweise, womöglich analytische Belege, für die Identität beizubringen, sowie auch noch einige andere Punkte obiger Frage aufzuklären.

Was zunächst die Reindarstellung der Säure betrifft, so begegnete ich grösseren Schwierigkeiten, als mich meine ersten Versuche erwarten liessen. Der Grund hiervon liegt in der Anwesenheit peptonartiger Körper, deren Mengen sehr variiren, die ferner durch Bleiessig mit der Chinasäure niedergeschlagen werden und durch Alkohol von der freien Chinasäure nicht vollständig getrennt werden können.

Ist die Peptonmenge verhältnissmässig unbedeutend, so bildet sich wohl in der syrupösen Säure, wie sie nach der von mir angegebenen Methode erhalten wird, zuweilen ein undeutlich krystallinischer Absatz in geringer Menge; allein was die Salze betrifft, so waren bis jetzt meine Bemühungen, solche krystallisirt zu bekommen, fruchtlos. Auch nachdem ich aus der rohen syrupösen Säure die Entfernung des grössten Theiles der stickstoffhaltigen Körper durch salpetersaures Quecksilberoxyd bewerkstelligte, dann das Filtrat mit Kreide neutralisirte und durch Alkohol den chinasauren Kalk vom salpetersauren trennte, gelang es mir nicht, eine Krystallisation zu erhalten; die syrupöse Lösung des Kalksalzes trocknete allmählich zu einer gummiartigen Masse ein.[2])

Unter diesen Umständen beschränkte ich mich auf den weiteren Vergleich von Reactionen. Bleisuperoxyd erzeugt, wie bei Chinasäure, auch hier Hydrochinon, welches mit

[1]) [2] **19**, 309.

[2]) Meine Versuche, krystallisirte Salze zu erhalten, werden fortgesetzt.

Aether nach dem Neutralisiren und Einengen des Filtrates ausgeschüttelt und an seinem charakteristischen Verhalten gegen Ammoniak, Eisenchlorid, Silbernitrat und Kupferacetat leicht erkannt werden kann.

Brom wirkt gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur ein; wird dann die eingedampfte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man eine in Blättchen krystallisirende Säure, welche Eisenchlorid tief grün färbt; Protocatechusäure wird unter diesen Umständen auch aus Chinasäure erhalten.[1])

Betreffs der Umwandlung der Chinasäure in Hippursäure behauptete vor Kurzem Stadelmann[2]), dass sie im thierischen Organismus nur in sehr geringem Maasse statt habe, in directem Gegensatze zu den Resultaten von Lautemann, Matschersky, Meissner und Shepard. Freilich machte er seine Versuche nur an Hunden und Kaninchen. Für Hund und Katze hat Meissner aber schon längst nachgewiesen[3]), dass in ihrem Organismus jene Umwandlung nicht stattfindet, und was Kaninchen betrifft, so hat dieser Forscher ebenfalls gezeigt, dass wenn zu kleine Dosen — etwa täglich nur 1 Grm. — von chinasauren Salzen gegeben werden, keine Hippursäure resultirt. Auch geschwächte Organisation und äussere Umstände (erhöhte Lufttemperatur z. B.) führen erhebliche Schwankungen herbei. Meissner's aus ebenso zahlreichen, wie gründlichen Versuchen an Mensch, Ziege und Kaninchen gezogene Schlüsse dürften sich nicht so leicht umstossen lassen. Meissner und Andere

---

1) Weniger befriedigend war ein Versuch mit Jodphosphor. Aether entzog dem Reactionsgemisch eine harzige Masse, welche offenbar mehrere aromatische Säuren enthielt; durch heisses Wasser liess sich z. B. eine bei 171° schmelzende ausziehen, die in langen Nadeln sublimirte. Zu diesem Versuch ist offenbar nur die reine Säure geeignet, und ich hege keinen Zweifel, dass dann Benzoësäure resultiren wird; denn dass jene Säure im Heu nur ein der Chinasäure äusserst ähnliches Substitutionsderivat derselben sein sollte, hat von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

2) Archiv f. exp. Path. u. Pharmakologie **10**, 371.

3) „Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus", von Meissner und Shepard, Hannover 1866.

fanden, dass Heu nach Behandlung mit Wasser, ja nach Ausziehen mit verdünnter Kalilösung die Fähigkeit, Hippursäure zu liefern, noch in nicht geringem Maasse besitzt, es musste also noch ein anderer Körper vorhanden sein, und zwar ein in verdünnter Schwefelsäure löslicher; denn Weiske konnte durch eine solche Behandlung die Hippursäurequelle aus dem Heu völlig entfernen. Ich behandelte deshalb Heu, das einen Tag lang mit Wasser stehen geblieben war, mit einer verdünnten Schwefelsäure von 1,5 $^0/_0$ Säuregehalt, und liess wieder einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen; es gelang mir aber nicht, in diesem Auszuge (welcher ebenfalls Pepton enthält) etwas Anderes in dieser Richtung zu finden, als noch einen Antheil jener mit Bleisuperoxyd Hydrochinon liefernden Säure, deren Gesammtcharakter dem der Chinasäure gleicht.

Schon Meissner vermuthete die Gegenwart eines in Wasser unlöslichen, durch Hydratation in Chinasäure übergehenden Körpers[1]) und glaubte, die Cuticula der Gramineen bestehe aus einem Gemenge von Cellulose mit demselben. Er wurde auf die Idee durch die Thatsache geführt, dass nach Chinasäure-Fütterung dieselben eigenthümlichen Krystalle[2]) aus dem Blute isolirbar sind, wie nach Fütterung mit der „Rohfaser“ der Gramineen.

Es ist möglich, dass die Chinasäure durch Condensation und Wasserabspaltung die unlösliche Form annehmen könnte, etwa der Umwandlung des Zuckers in Stärkemehl analog, und dass die Mengen der löslichen und unlöslichen Form in verschiedenen Gräsern wechseln. Ich erhielt aus Avena pubescens bedeutend mehr der in Wasser löslichen Säure, als aus Poa pratensis.

Weiske vermuthete, dass die Hauptquelle der Hippursäure im Heu nicht in den Gramineen, sondern in den demselben beigemengten anderen Wiesenpflanzen zu suchen sei, da er besonders nach Fütterung mit Leontodon Taraxacum

---

1) Oben citirte Schrift, S. 178.

2) Die Natur derselben ist bis jetzt noch nicht festgestellt.

eine starke Hippursäurebildung beobachtete.[1]) Hierdurch wurde ich veranlasst, das officinelle Extractum Taraxaci einer Prüfung zu unterwerfen, und fand in der That in dem in Alkohol unlöslichen Antheil desselben neben peptonartigen Körpern Salze einer der Chinasäure sehr ähnlichen, wenn nicht damit identischen Säure vor.

Ich habe den wässrigen Auszug sehr eingehend nach Körpern der aromatischen Reihe durchsucht, begegnete aber nur noch einer Säure, welche hierher zu rechnen sein dürfte; dieselbe bildet ein in Wasser untersinkendes, langsam verharzendes Oel. Ihre Menge ist jedoch viel zu gering, als dass sie bei der Hippursäurebildung einen wesentlichen Einfluss haben könnte, selbst wenn die Umwandlung möglich wäre. Man erhält sie aus dem eingedampften Heuauszug durch Ansäuern[2]), Ausschütteln mit Aether und Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Wasser, wobei sie ungelöst bleibt, während Bernsteinsäure (wie früher erwähnt) in Lösung geht. Das Vorhandensein der letzteren hat deshalb einiges Interesse, weil Meissner sie stets im Blute und Harn der Herbivoren fand und sie ausschliesslich auf Kosten der Oxydation im Körper setzen zu müssen glaubte; ihre Menge beträgt circa 0,014 pCt. des lufttrocknen Heues. Das neutrale Barytsalz gab 53,5 pCt. Ba; verlangt: 54,1 pCt. Ba.

Berichtigungen.

Bd. **19.** S. 405 Z. 16 v. o. ist zu lesen Pisani statt Pisoni.
S. 425, 1. Tabelle, 6. Rubrik ist zu lesen 12,04 statt 12,01.
S. 432 Z. 8 v. o. ist zu lesen 0,09 statt 0,99.
S. 432, Tabelle, 1. Rubr. ist zu lesen unter 10° statt 10°.

Bd. **20.** S. 47 Z. 3 v. o. ist zu lesen 100 Mgrm. statt 10 Mgrm.
S. 60 Z. 10 v. o. „ „ „ Rostrup statt Rastrup.
S. 67 Z. 16 v. o. „ „ „ 0,422 statt 0,432.

[1]) Zeitschr. f. Biologie, Bd. **12.**

[2]) Versetzt man das Extract mit Kali, so nimmt Aether eine geringe Menge einer amorphen, in Wasser schwer, in Säuren leicht löslichen Substanz auf, welche sich gegen Fällungsmittel wie ein Alkaloid verhält.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1879.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **19** und **20**.

Sachregister.

A.

B.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

T.

U.

V.

W.

Z.

Autorenregister.

T.

W.

Fig. 1a.

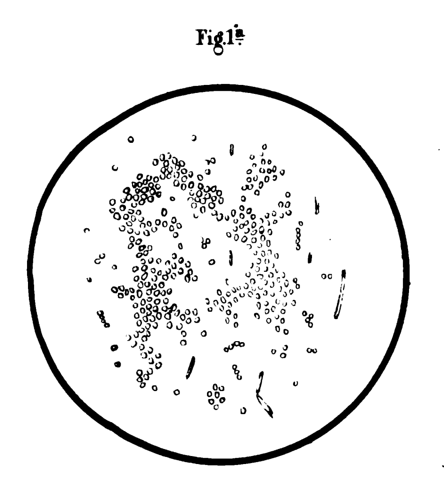


Fig. 1b.

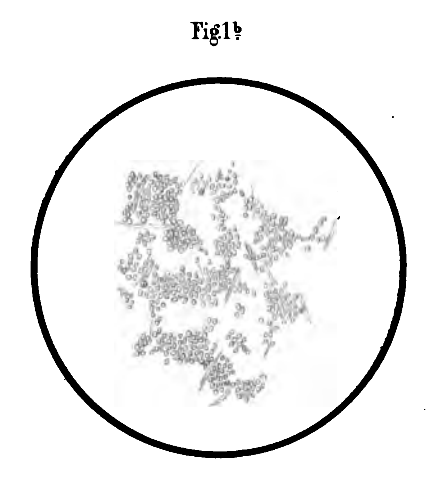


Fig. 2.

Lith. v. Eschebach & Schäfer, Leipzig



